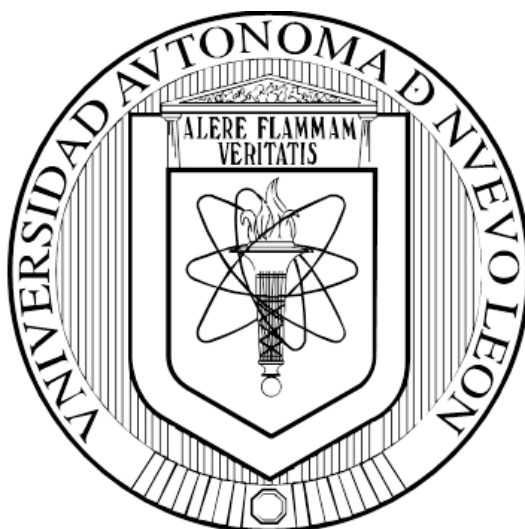


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**CARBÓN ACTIVADO NANOPOROSO PREPARADO A PARTIR DE  
BAGAZO DE AGAVE (*agave tequilana*) UTILIZANDO KOH COMO  
AGENTE ACTIVANTE Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN  
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

**POR**

**IQ. ISI-KEYLA RANGEL HEREDIA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**DICIEMBRE, 2017**

**CARBÓN ACTIVADO NANOPOROSO PREPARADO A PARTIR DE BAGAZO DE AGAVE (*AGAVE TEQUILANA*) UTILIZANDO KOH COMO AGENTE ACTIVANTE Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

Aprobación de tesis:

---

Director de la tesis: Dr. Luis Carlos Torres Gonzalez

---

Co-Directora de la tesis: Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

---

Dr. Eduardo Maximiliano Sanchez Cervantes

---

Dra. Salomé de la Parra

---

Dra. Maria Idalia Gómez

---

Sub-director de estudios de Posgrado: Dra. Aracely Hernández  
Ramírez

## RESUMEN

I.Q. Isi-keyla Rangel Heredia

Fecha de Graduación: Diciembre, 2017

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: CARBÓN ACTIVADO NANOPOROSO PREPARADO A PARTIR DE BAGAZO DE AGAVE (*AGAVE TEQUILANA*) UTILIZANDO KOH COMO AGENTE ACTIVANTE Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Número de páginas: 98

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Área de Estudio: Química de los Materiales.

### Propósito y Método del Estudio

El propósito de este estudio es la activación del carbón a base de residuos de bagazo de agave, mediante una activación química con KOH, por medio de una síntesis vía pirólisis con doble quemado, esto para lograr una alta área superficial en el material, es decir, una alta porosidad nanoporosa donde predomine la microporosidad que favorezca la capacitancia en capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica, basados en electrodos de carbón que proporcionen un mayor voltaje y densidad de energía por el uso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  como electrolito en un dispositivo de celda botón. Las propiedades texturales, químicas y estructurales fueron determinadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción de  $\text{N}_2$  (BET), difracción de rayos x en polvos (DRX), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía raman. Las propiedades electroquímicas fueron estudiadas por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), voltamperometría cíclica (VC) y prueba de flotado potencioestático

### Contribuciones y Conclusiones:

Se desarrolló electrodos a base de carbón activado de bagazo de agave, proporcionando una alta área superficial con una porosidad favorable. Se realizó un dispositivo tipo celda botón en el que se hicieron las pruebas correspondientes dando como resultado una buena capacitancia de  $270 \text{ F/g}^{-1}$  en todas las pruebas realizadas con un promedio de vida útil de 150 horas.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## Tabla de Contenido

Contenido	Página
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Sistemas de Almacenamiento de Energía .....	3
1.1.1. Clasificación de los capacitores.....	5
1.1.2. Energía y potencia de capacitores de doble capa eléctrica.....	6
1.1.3. Materiales de carbono para electrodos .....	10
1.1.4. Carbones activados derivados de biomasa lignocelulósica .....	13
1.1.5. Porosidad del carbón y área superficial.....	15
1.2. Antecedentes.....	17
1.3. Análisis crítico.....	22
1.4. Hipótesis.....	23
1.5. Aportación científica .....	23
1.6. Objetivos .....	24
1.6.1. Objetivo general .....	24
1.6.2. Objetivos específicos.....	24
2. METODOLOGÍA.....	26
2.1. Reactivos.....	27
2.2. Material y equipo de laboratorio .....	29
2.3. Técnicas de Caracterización .....	30

#### IV

2.3.1.	Análisis textural por adsorción de Nitrógeno .....	30
2.3.2	Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial .....	32
2.3.3.	Espectrometría de Infrarrojo .....	33
2.3.4.	Difracción de rayos X en polvos .....	34
2.3.5.	Microscopía Electrónica de Barrido .....	35
2.3.6.	Espectroscopia Raman .....	35
2.4.	Ensayos Electroquímicos .....	37
2.4.1.	Voltamperometría Cíclica .....	37
2.4.2.	Técnica de Flotado Potenciostático .....	39
2.4.3	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	42
2.5.	Pirólisis y activación del carbón de bagazo de agave .....	44
2.5.1.	Pirólisis de bagazo de agave .....	44
2.5.2.	Activación del carbón .....	45
2.5.3.	Lavado del carbón .....	46
2.6	Elaboración del electrodo y la celda electroquímica .....	46
2.6.1.	Elaboración del electrodo .....	46
2.6.2	Elaboración de la celda electroquímica .....	47
2.7.	Disposición de residuos .....	48
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	49
3.1	Síntesis y caracterización del carbón activado .....	49

3.2.	Análisis textural por adsorción de N <sub>2</sub> .....	51
3.3	Análisis termogravimétrico	53
3.4	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier	55
3.5	Difracción de Rayos X para polvos	56
3.6	Espectroscopía Raman	57
3.7	Microscopía Electrónica de Barrido	58
3.8	Voltamperometría cíclica en una celda de 3 electrodos	60
3.9	Prueba de flotado potencioestático	63
3.9.1	Evolución de la capacitancia a 1.8 V	64
3.9.2	Variación de la Resistencia en Serie Equivalente a 1.8 V	66
3.9.3	Evolución de la capacitancia a 1.6 V	67
3.9.4	Variación de la Resistencia en Serie Equivalente a 1.6 V	68
3.9.5	Evolución de la capacitancia a 1.5 V	69
3.9.6	Variación de la Resistencia en Serie Equivalente a 1.5 V	70
3.9.2.1	Voltamperometrías cíclicas en un dispositivo simétrico	71
3.9.3.1	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	
4.	CONCLUSIONES .....	81
	REFERENCIAS .....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Diagrama de perfil de potencial eléctrico en un capacitor electroquímico que comprende una doble capa en cada uno de dos electrodos: (a) condensador cargado en circuito abierto.....	7
2. Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller.....	9
3. Horno tubular para la síntesis vía pirólisis del material.....	27
4. Lavado del carbón activado por medio de filtrado.....	28
5. Clasificación de isothermas en materiales nanoporosos.....	31
6. Ejemplo de un termograma.....	32
7. Ejemplo de una voltamperometría cíclica de un electrodo de carbón activado (línea roja) y de un material capacitivo ideal (línea negra).....	38
8. Prueba de flotado potencioestático.....	40
9. Ejemplo de perfil de carga-descarga para un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica.....	41
10. Diagrama de Nyquist para un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica.....	43
11. Pastillas del material carbonizado vía pirólisis.....	49
12. Muestra de carbón activado.....	50
13. Isotherma de adsorción-desorción del carbón activado.....	51
14. Distribución de tamaño de poro del carbón activado.....	52
15. Análisis termogravimétrico para el bagazo de agave.....	54
16. Espectro Infrarrojo del carbón activado.....	55
17. Difractograma del carbón activado por síntesis vía pirólisis.....	56
18. Espectro Raman del carbón activado.....	57
19. Microscopía Electrónica de Barrido del carbón activado vía pirólisis con doble quemado.....	59

## VII

20. Microscopía Electrónica de Barrido del carbón activado vía pirólisis con doble quemado.....	60
21. Definición de la ventana electroquímica por Voltamperometría cíclica a distintos voltajes.....	61
22. Distintas velocidades de barrido aplicadas en la VC.....	62
23. Prueba de flotado potencioestático con 5 ciclos de carga-descarga y 10 horas de mantenimiento del voltaje.....	64
24. Pérdida de la capacitancia con respecto al tiempo de flotado.....	65
25. Variación de la ESR a partir de la descarga del 5° ciclo en cada período.	66
26. Comportamiento capacitivo con respecto a las horas de flotado con ventana de 1.6 V.....	67
27. ESR del dispositivo a un voltaje de 1.6 V.....	68
28. Evolución de la capacitancia a 1.5 V.....	69
29. Efecto de la ESR en el sistema a 1.5 V.....	70
30. Voltamperometría cíclica antes y después de la técnica de flotado en un dispositivo simétrico.....	71
31. Voltamperometría cíclica antes y después de la técnica de flotado en un dispositivo simétrico a 1.6 V.....	73
32. Voltamperometría cíclica antes y después del flotado a 1.5 V.....	73
33. Diagrama de Nyquist para el dispositivo antes y después del flotado.....	74
34. Diagrama de Bode.....	75
35. Diagrama de Nyquist.....	76
36. Diagrama de Bode.....	77
37. Representación del Diagrama de Nyquist antes y después del flotado con una ventana de 1.5 V.....	78
38. Diagrama de Bode a partir de EIS con una ventana de 1.5 V.....	79



**LISTA DE TABLAS**

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
I. Reactivos utilizados para la pirólisis y activación del carbón de bagazo de agave	29
II. Materiales y equipo utilizados para la pirólisis y activación del bagazo de agave	29
III. Plan de trabajo con las variables en la activación del carbón	45
IV. Disposición de residuos	48

# 1. INTRODUCCIÓN

Entre todos los sistemas de almacenamiento existentes las baterías y los capacitores electroquímicos son predominantes debido a sus respectivas propiedades.

El capacitor electroquímico CE es un dispositivo que almacena energía eléctrica utilizando celdas electroquímicas. Existen diferentes tipos de capacitores tales como el dieléctrico, electrolítico y de doble capa en este caso, electrodos con gran área superficial producen una mayor capacitancia de doble capa, y gran parte de la capacidad de almacenamiento se debe a la carga/descarga de la doble capa. Los capacitores electroquímicos de doble capa EDLC (del inglés, Electrochemical double layer capacitors) son de gran interés gracias a su potencial aplicación como dispositivos almacenadores de energía. Los EDLC están siendo ampliamente utilizados como dispositivos de energía en muchos campos de la tecnología moderna, como en dispositivos eléctricos y vehículos híbridos. Los EDLC pueden suministrar gran potencia durante poco tiempo y se pueden recargar en un intervalo menor a 60 segundos. Poseen reversibilidad y las densidades de energía hacen que los EDLC reciban una atención considerable. [1]

El funcionamiento de un capacitor electroquímico de doble capa es muy diferente de la de una batería. De hecho, no funcionan sobre la base de las reacciones químicas, por lo que puede cargar o descargar rápidamente y entregar una potencia mayor que la batería y alcanzar hasta un millón de ciclos de carga-

descarga. Sin embargo, la densidad de energía almacenada en capacitores electroquímicos de doble capa sigue siendo más baja que en una batería. Por lo tanto, los EDLC se utilizan para diversas aplicaciones en diferentes campos como la electrónica de consumo, automoción, apertura de emergencia de las puertas de la A380, el transporte público urbano, la movilidad de los misiles y aviones, por proporcionar una mayor estabilidad, y soportan mejor las duras condiciones que exige su aplicación.

Aunque el EDLC no fue un dispositivo creado originalmente para remplazar o ser una alternativa a las baterías tradicionales, en la actualidad se comercializan algunas con esa intención. [2]

Las materias primas de ACF pueden ser de fibras de poliacrilonitrilo (PAN), fibras de celulosa, fibras de resina fenólica o fibras de brea, y paños o fieltros hechos de ellos. [3]

## **1.1. Fundamento teórico**

### **1.1.1 Sistemas de Almacenamiento de Energía**

La electricidad no se puede almacenar como tal, pero se la puede transformar en formas de energía almacenable.

Una sociedad tecnológica moderna exige el uso y el almacenamiento de energía a gran escala, empleando sistemas grandes y pequeños para ese propósito.

La energía eléctrica puede almacenarse de dos maneras fundamentalmente diferentes: (1) indirectamente en baterías como energía química potencialmente disponible que requiere la oxidación farádica y la reducción de los reactivos electroquímicamente activos para liberar cargas que pueden realizar trabajo eléctrico cuando fluyen entre dos electrodos que tienen diferentes potenciales de electrodo (Es decir, a través de la diferencia de voltaje entre los polos de las celdas de la batería); Y (2) directamente, de manera electrostática, como cargas eléctricas negativas y positivas sobre las placas de un capacitor, proceso conocido como almacenamiento de energía eléctrica no farádica. La eficiencia de estos dos modos de almacenar la energía eléctrica suele ser sustancialmente mayor que la de los sistemas de combustión de combustible, los cuales están limitados por consideraciones termodinámicas del ciclo de Carnot, mientras que los sistemas electroquímicos suelen implicar procesos más reversibles con conversión directa de energía química potencialmente disponible a energía libre.

Existe una diferencia importante entre la reversibilidad de los sistemas farádico y no farádico. En el almacenamiento de energía por capacitores, sólo un exceso y una deficiencia de las cargas de electrones en las placas del capacitor tienen que establecerse sobre la carga y el reverso en la descarga; no se producen cambios químicos. Sin embargo, con el almacenamiento de energía electroquímica en la batería a través de reacciones farádicas, deben producirse interconversiones químicas de los materiales del ánodo y del cátodo, usualmente con cambios de fase. Aunque el cambio de energía global puede llevarse a cabo de una manera termodinámica relativamente reversible, los procesos de carga y descarga en una batería implican a menudo irreversibilidad en la interconversión de los reactivos del electrodo químico; Por lo tanto, la vida de ciclo de la batería se restringe generalmente de mil a varios mil ciclos de la carga y descarga, dependiendo del tipo de batería. Por el contrario, un capacitor de hardware tiene una ciclabilidad casi ilimitada ya que no hay cambios químicos y de fase están involucrados en su carga y descarga.

Sin embargo, los capacitores ordinarios tienen una cantidad muy pequeña de almacenamiento de carga a no ser que sean grandes, es decir, tengan una densidad de energía baja para el almacenamiento de energía eléctrica. Sin embargo, las interfases de electrodo / solución cargadas contienen capas dobles que tienen capacitancias de aproximadamente  $16 \text{ a } 50 \mu\text{F cm}^{-2}$ ; Por lo tanto, con las áreas de electrodo accesibles suficientemente grandes que son realizables con polvos de carbono, fieltros y aerogeles de área alta, pueden conseguirse capacitancias de doble capa muy grandes del orden de 10 a 100 F por gramo. Es

la realización práctica de esta posibilidad en los últimos años lo que ha llevado al campo relativamente nuevo de los capacitores electroquímicos. Estos están ahora progresando activamente como dispositivos de almacenamiento de energía para complementar las baterías.

### **1.1.2 Clasificación de los capacitores**

Capacitores cerámicos: El dieléctrico utilizado por estos capacitores es la cerámica, siendo el material más utilizado el dióxido de titanio.

Capacitores de plástico: Estos capacitores se caracterizan por las altas resistencias de aislamiento y elevadas temperaturas de funcionamiento. Según el proceso de fabricación podemos diferenciar entre los de tipo k y tipo MK, que se distinguen por el material de sus armaduras.

Capacitores de mica: El dieléctrico utilizado en este tipo de capacitores es la mica o silicato de aluminio y potasio y se caracterizan por bajas pérdidas, ancho rango de frecuencias y alta estabilidad con la temperatura y el tiempo.

Capacitores electrolíticos: En estos capacitores una de las armaduras es de metal mientras que la otra está constituida por un conductor iónico o electrolito.

Presentan unos altos valores capacitivos en relación al tamaño y en la mayoría de los casos son polarizados.

Capacitores Electroquímicos: Estos capacitores también se conocen como supercapacitores o CE debido a la gran capacidad que tienen por unidad de volumen. Se diferencian de los capacitores convencionales en que no usan dieléctrico por lo que son muy delgados. Las características eléctricas más significativas desde el punto de su aplicación como fuente acumulada de energía son: altos valores capacitivos para reducidos tamaños, corriente de fugas muy baja, alta resistencia serie, y pequeños valores de tensión. [17]

Pseudocapacitores: Los pseudoapacitores almacenan la energía eléctrica farádicamente mediante la transferencia de carga de electrones entre el electrodo y el electrolito. Esto se logra mediante electrosorción, reacciones de reducción-oxidación (reacciones redox) y procesos de intercalación, denominado pseudocapacitancia.

### **1.1.3 Energía y Potencia de Capacitores de Doble Capa Eléctrica**

Los capacitores electroquímicos se basan principalmente en dos tipos de comportamiento capacitivo: (1) uno asociado a la denominada doble capa en las interfaces de electrodos y (2) otro asociado con la pseudocapacitancia que se desarrolla en ciertos tipos de procesos de electrodos donde la carga ( $Q$ ) (hasta cierto límite) son alguna función del potencial ( $V$ ) de modo que surge una derivada  $dq / dV$  que es eléctricamente equivalente a una capacitancia.

El principio del capacitor electroquímico de doble capa es el uso de la gran capacitancia desarrollada en materiales de alto contenido en carbono o en materiales de carbono poroso, del orden de 1000 a 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Con una capacidad nominal específica de, por ejemplo, 25 F cm<sup>-2</sup>, es teóricamente realizable una capacitancia global de 1000 x 104 (cm<sup>2</sup>) x 25 F cm<sup>-2</sup> (es decir, 250 F g<sup>-1</sup>). Con un potencial operativo de 1 V, dicha capacidad puede almacenar teóricamente 250 Jg<sup>-1</sup> o 250 kJ kg<sup>-1</sup>. Prácticamente, se pueden realizar aproximadamente el 20% o menos de estas cifras. Las energías comparables por centímetro cúbico se pueden almacenar con condensadores de óxido metálico RuO<sub>2</sub>.

Es esencial explicar que un capacitor electroquímico práctico, que utiliza la capacitancia de doble capa de una interfaz electrodo / solución, debe estar construido con dos interfaces tales que se trabajan entre sí (es decir, se carga positivamente y otro negativamente) con respecto a la solución electrolítica, con un separador (como en una batería) habitualmente dispuesta entre los dos electrodos. El sistema de dos electrodos y dos interfaces en una sola celda en un capacitor se ilustra en la figura.



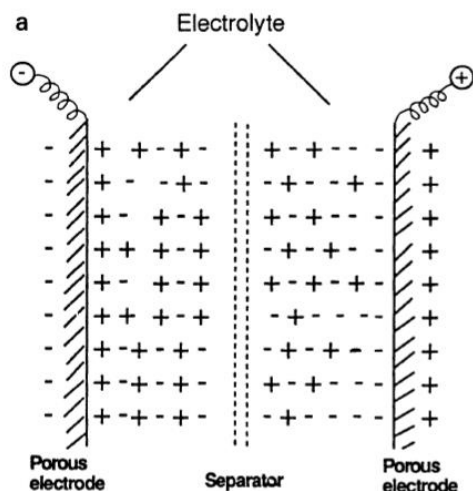


Figura 1. Diagrama de perfil de potencial eléctrico en un capacitor electroquímico que comprende una doble capa en cada uno de dos electrodos: (a) condensador cargado en circuito abierto.

Mientras que el comportamiento capacitivo de las interfaces de electrodo individuales puede ser estudiado experimentalmente, la circuitería eléctrica debe incluir siempre un segundo electrodo (contraelectrodo) y también preferiblemente un electrodo de referencia con respecto al cual las mediciones de potencial pueden escalarse y controlarse independientemente. [19]

De manera similar, un dispositivo de capacitor de doble capa debe implicar siempre (al menos) dos electrodos. Este es un requisito inevitable de todas las mediciones de interfaz de electrodo y todas las construcciones de dispositivos electroquímicos, por ejemplo, capacitores y baterías. Si se desea examinar el comportamiento electroquímico de cada uno de los pares de electrodos, se requiere un tercer electrodo de referencia.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y al existir una influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidos, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor. En la figura 2 se esquematiza este comportamiento.

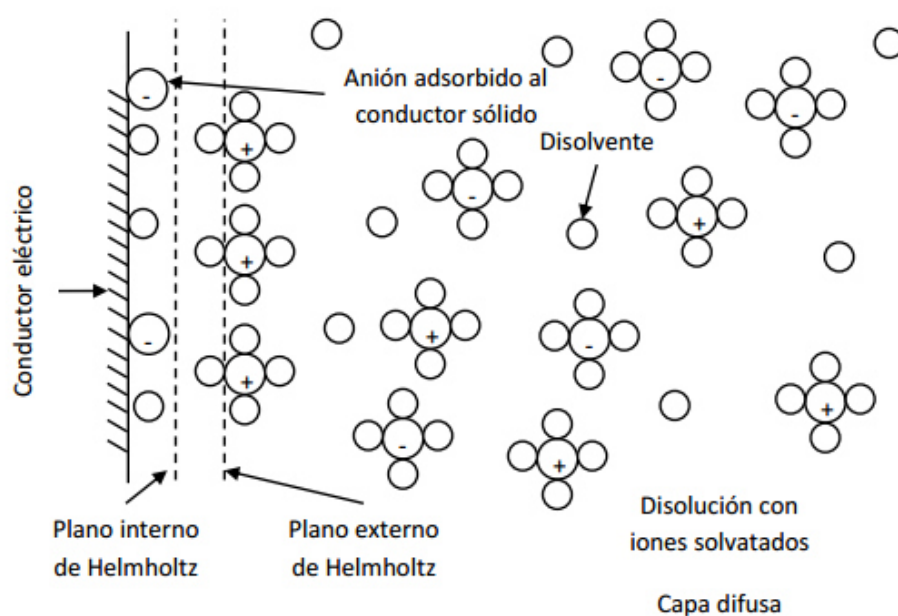


Figura 2. Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller.

Las especies iónicas pueden aproximarse a una distancia  $x$  del conductor sólido, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. Se forma una capa de iones

frente a la superficie polarizado del electrodo y este sistema toma el nombre de doble capa eléctrica, los iones pueden estar separados entre sí por medio de moléculas de solvatación. El modelo de la doble capa de Helmholtz, supone la rigidez de los iones en la doble capa, mientras que Gouy y Chapman propusieron su modelo de la capa difusa, en donde los iones son considerados cargas puntuales y tienen una movilidad debido a la temperatura (movimiento térmico). Los iones van del seno de la disolución a la superficie del electrodo, los cuales son simultáneamente atraídos y rechazados en la superficie; sin embargo, los resultados experimentales se ajustan al modelo en un intervalo pequeño. El modelo de Stern involucra a los dos modelos, dando rigidez en la movilidad de los iones en la doble capa y dispersión en el seno de la disolución, supone que los iones pueden llegar a una distancia  $x$  del conductor sólido llamada plano de máxima aproximación la cual está determinada por el radio de hidratación de los iones, por lo que se forman dos regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa.

El modelo de Bockris, Devanathan y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos. En este modelo, los cationes están separados del conductor sólido por varias capas de disolvente, no solamente por las moléculas de solvatación. Éste modelo puede explicar, entre otras cosas, la adsorción de algunas moléculas orgánicas al electrodo. [18]

#### **1.1.4 Materiales de Carbono para Electroodos**

Los capacitores electroquímicos son dispositivos de almacenamiento de energía, cuyo funcionamiento se basa en la acumulación de carga de una solución electrolítica mediante atracción electrostática por electrodos polarizados. La capacitancia de este sistema es directamente proporcional a la superficie del electrodo, por lo tanto, los carbones son muy eficientes para esta aplicación debido a las diversas posibilidades de su modificación y la creación de una distribución de tamaño de poro controlada [20,21,22].

El carbono es uno de los materiales más abundantemente disponibles y estructuralmente diversos, y la mayoría de los EDLC actuales emplean carbones porosos como material de electrodo activo. Los materiales orgánicos disponibles en abundancia, incluidos los desechos de alimentos [20], son un recurso natural particularmente atractivo para la producción de materiales de carbono.

Es necesario considerar la estructura de carbono que incluye la forma de poro, los grupos funcionales de superficie y la conductividad eléctrica. La activación de carbones porosos, utilizando, por ejemplo, el tratamiento con  $\text{CO}_2$  o  $\text{KOH}$ , mejora la capacidad aumentando el área superficial abriendo poros que están cerrados u obstruidos.

Los materiales de carbono, en especial los carbones activados, se han convertido actualmente en los materiales más empleados en la fabricación de electrodos para supercapacitores, lo cual se debe a la combinación de una serie de propiedades físicas y químicas, las cuales se enumeran a continuación:

- Alta conductividad eléctrica
- Alta área superficial
- Buena resistencia a la corrosión
- Estabilidad térmica
- Bajo costo

En términos generales, las dos primeras propiedades son críticas para la construcción de electrodos para supercapacitores, ya que la elevada conductividad eléctrica ayudará a reducir la ESR del dispositivo y cuanto mayor sea el área superficial mayor será la capacitancia

La atracción electrostática de los iones tiene lugar principalmente en los microporos, sin embargo, la presencia de mesoporos es necesaria para la propagación eficiente de la carga. Es de destacar que la superficie electroquímicamente activa no es la misma que la superficie físicamente descrita a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, y está determinada por la capacidad de atrapamiento de los iones (función del tamaño de los iones, resistencia, conductividad del carbono, etc.). Por lo tanto, en general, una micro / meso porosidad bien equilibrada es un criterio importante para la selección del material de carbono.

Sin embargo, existen desventajas de introducir demasiada porosidad. De hecho, un área superficial alta o un volumen de poro grande limita la alta potencia o densidad de energía, y una porosidad muy grande se traduce directamente en

baja densidad volumétrica que da como resultado una potencia volumétrica moderada a baja y un rendimiento energético. [28]

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define los poros según su tamaño como sigue:

- Macroporos: mayores de 50 nm
- Mesoporos: entre 2 y 50 nm
- Microporos: menores de 2 nm

Teniendo en cuenta la influencia significativa del tamaño de poro en la capacitancia, es crítico para entender el comportamiento de los carbones porosos y las técnicas por las que se han medido. Por ejemplo, estos se pueden determinar a partir de rayos X o dispersión de neutrones y adsorción de gas; El último implica usualmente la deconvolución de las isothermas de adsorción con la teoría funcional de la densidad NLDFT (*del inglés*, No Local Density Functional Theory) usando aproximaciones no locales (NLDFT) o grandes simulaciones canónicas Monte Carlo. La deconvolución basada en DFT de los datos de adsorción es ampliamente utilizada; sin embargo, tales cálculos son complicados.

#### **1.1.5 Carbones activados derivados de biomasa lignocelulósica**

La biomasa, a veces referida como energía almacenada, es materiales orgánicos renovables derivados de las plantas y de los animales que pueden servir como

fuentes de energía. La biomasa se compone de hidratos de carbono y tiene menos problemas de almacenamiento de energía en comparación con otras fuentes renovables como la solar y el viento.

Los desechos como los desechos agrícolas y agroindustriales y los desechos municipales y los cultivos energéticos intencionadamente cultivados como la caña de azúcar, el maíz, el trigo, etc. son las principales fuentes de biomasa. [25]

La biomasa lignocelulósica contiene en proporción variable hemicelulosa, celulosa y lignina que se denominan materiales lignocelulósicos, y pequeñas cantidades de azúcar, proteínas, almidones y lípidos simples [24]. Los constituyentes de las lignocelulosas están fuertemente entrelazados y están unidos químicamente por fuerzas no covalentes o por enlace covalente [24], y su composición varía de una especie de planta a otra. El uso de la biomasa de desechos agrícolas como precursor para la producción de carbones activados ha ido en aumento últimamente porque es barato, fácilmente disponible y también visto como una verdadera manera de combatir el problema de eliminación de desechos en las industrias agrícolas. La viabilidad de la biomasa de carbones activados que se utilizan como electrodos en supercapacitores bajo condiciones de proceso óptimas, se han producido carbones activados con una capacidad específica alta. Hasta ahora, la investigación más esperanzadora para aumentar la densidad energética y de potencia de supercapacitores se centró en materiales innovadores de carbono [26]. Aunque los materiales avanzados de carbono, como el grafeno [27], y los nanotubos de carbono han demostrado una alta capacitancia y alta densidad de potencia en supercapacitores electroquímicos y supercapacitores

híbridos, los materiales de carbono avanzados estarán significativamente limitados por el alto costo.

Por lo tanto, los materiales de carbono, preparados de forma sostenible con precursores con procesos escalables, sería de gran beneficio para la aplicación a gran escala de capacitor de doble capa eléctrica en almacenamiento de energía y conservación. Como resultado, se han preparado carbones activados de alta superficie ( $> 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), que pueden usarse en almacenamiento de energía eléctrica, a partir de múltiples precursores de biomasa tales como cáscara de semilla de girasol [28], cascarilla de arroz [29] granos de maíz [30, 31] y bagazo. Además de los beneficios de una mejor sostenibilidad y de menor costo, los materiales de carbón porosos basados en biomasa proporcionan las vías para la fácil accesibilidad de los electrolitos y el transporte rápido de iones debido a que los canales porosos de la materia prima fueron retenidos después de la pirólisis.

#### **1.1.6 Porosidad del Carbón y Área Superficial**

La textura porosa de los materiales de carbono, descritos por el área superficial específica, el diámetro de tamaño de poro y el volumen de poro, confiere una gama diversa de propiedades de material. Es importante que el diseño del dispositivo comprenda el efecto que la textura porosa tiene en el rendimiento del EDLC.



Los primeros estudios que intentaban correlacionar el rendimiento de la EDLC con la textura porosa sugirieron una dependencia lineal entre la capacitancia específica y el área superficial específica ASE [32] calculada a partir del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). [33] Se asumió que el BET es el mismo que el área superficial de la interfaz electrodo / electrolito en la ecuación.

De acuerdo a la IUPAC, normalmente, existe una correlación para pequeños valores de BET, pero la capacitancia se vuelve casi constante para valores superiores a 1200 - 1500 m<sup>2</sup>/g.

El método BET a menudo sobrestima la ASE para los carbonos, por lo tanto, Barbieri y colaboradores aplicó el método de la teoría funcional de la densidad (DFT) para estimar el ASE y mostró una correlación ligeramente mejor, pero aún hay una meseta para valores superiores a 1500 m<sup>2</sup>/g. [34]

Para obtener una comprensión más completa de las propiedades de capacitancia y la correlación entre el área superficial específica y la capacitancia, otros parámetros de textura porosa deben ser explorados. Los tamaños respectivos de iones y poros y la forma en que están conectados los poros pueden influenciar fuertemente los valores de capacitancia, particularmente bajo altas densidades de corriente operativa encontradas en supercapacitores. Por otra parte, el tamaño de los iones solvatados o parcialmente solvatados bajo polarización difiere de las sondas moleculares (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) utilizadas comúnmente para caracterizar la porosidad por adsorción de gas.

## 1.2 Antecedentes

En 2013, Chen *et al.* prepararon carbón activado microporoso empleando el tallo de algodón como materia prima, utilizaron  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como activante químico y demostraron que las condiciones optimizadas fueron las siguientes: el tallo de algodón y el agente de activación con una relación de masa de 1:4 a una temperatura de activación de  $800^\circ\text{C}$  durante 2 h. Las muestras se caracterizaron por las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. Teniendo como resultado un área específica de  $1481 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$  medida con la técnica BET y un volumen de microporo de  $0.0377 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . La capacitancia obtenida fue de  $114 \text{ Fg}^{-1}$  [5]

Los desechos tales como residuos agrícolas / agroindustriales y residuos municipales y cultivos energéticos, tales como la caña de azúcar, maíz, trigo, etc., son las principales fuentes de biomasa. [1] Los esfuerzos de investigación se han hecho para aumentar la capacidad específica de electrodos de supercapacitores basado en material de carbón activado o poroso, ya utilizado en productos comerciales. Mediante el uso de carbón activado disponible con una superficie específica de  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ , se han notificado valores de capacidad específicas de hasta  $300 \text{ F/g}$  para los supercapacitores experimentales investigados. No obstante, se requiere una mayor optimización de las propiedades de carbón activado y su uso en electrodos de supercapacitores para  $300 \text{ F/g}$  y de mayor valor. [6]

En 2015, Jiao-Jiao Kong et al, prepararon carbón activado por silicato de potasio de activación ( $K_2SiO_3$ ) a partir de residuos de queratina y materiales lignocelulósicos y las comparaciones de las propiedades físico-químicas de los átomos de carbono resultantes mostrando una alta porción de microporos, que ilustra la función de  $K_2SiO_3$ . [7]

En 2015, J. Chang et al preparó carbón nanoporoso derivado de la biomasa por una carbonización simple y activación alcalina de un tratamiento disponible. La gran superficie específica, tamaño de poro adecuado y superhidrofilicidad del preparado como a  $PFC_3$  son beneficiosos para un alto rendimiento capacitivo. Debido a la alta capacitancia específica, la buena estabilidad cíclica, excelente fiabilidad a largo plazo y capacitancia superior para mantener en el grupo de células en tándem, un supercapacitor  $PFC_3$  muestra un enorme potencial rentable y en dispositivos de almacenamiento de energía de alto rendimiento. [8]

La fibra de maguey ha sido estudiada en 2010 por C. Nieto-Delgado, et al donde en este caso se utilizó  $ZnCl_2$  como agente activante y se obtuvieron buenos resultados, en el proceso de carbonización del bagazo este mostró el desarrollo de una estructura microporosa, que estaba relacionado con las fibras por su composición química. [9]

En 2011, Alexandro M. M. Vargas et al., prepararon carbón activado a partir de vainas que mostraron que las estructuras lignocelulósicas fueron completamente

transformadas en un material policíclico después del proceso de activación, además de mostrar un área de superficie mayor que las de varios CA encontrados en la literatura. [10]

En 2013, P. Gonzalez-Garcia, et al., produjeron carbón activado a través de las especies de bambú *Guadua Angustifolia* y *Bambusa Vulgaris Striata* y los residuos de cáscaras de los frutos de *Castanea sativa* y *Juglans regia* como precursores, las micrografías del SEM mostraron la conservación de la forma de precursor en el caso de la *Guadua angustifolia* y *Bambusa Vulgaris Striata*. Y los análisis del TEM revelaron que estos materiales consistían en partículas de carbono en forma de plaquetas con variable longitud y grosor, formada por capas de grafeno altamente desordenadas y la densidad de masa media de  $1,65 \text{ g / cm}^3$  (25% por debajo del grafito estándar) los parámetros texturales indican un desarrollo de alta porosidad con superficies de entre  $850 \text{ a } 1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ . [11]

En 2016, Yuan Teng, et al., prepararon el carbón activado a partir de una biomasa lignocelulósica con KOH como agente activante, asistida por microondas, vainas de semillas, fueron retiradas de soluciones acuosas mediante adsorción sobre carbón preparado. El área de superficie, volumen de microporos, mesoporos y volumen de tales carbonos eran  $1824.88 \text{ m}^2 / \text{g}$ ,  $0.645 \text{ cm}^3 / \text{g}$  y  $0.137 \text{ cm}^3 / \text{g}$ , respectivamente. [12]

En 2011, Xiao Li, et al., prepararon series de carbón nanoporoso a partir de cáscara de semilla de girasol mediante dos estrategias diferentes y usado como material de electrodo para el capacitor de doble capa electroquímica (EDLC). El

área de superficie y estructura de poro del carbón nanoporoso se caracterizaron usando la técnica de adsorción de  $N_2$ . Los resultados muestran que la estructura de los poros de los carbonos está estrechamente relacionada con la temperatura de activación y la dosis de KOH. [13]

En 2014, R. Farma, et. al., procesaron en granos de carbono, las fibras de la palma de aceite, racimos vacíos generados en grandes cantidades por los molinos de aceite de palma sin tratar y tratados con KOH, fueron convertidos sin aglutinante en monolito crudo antes de la carbonización en  $N_2$  y activación  $CO_2$  para producir aglomerantes altamente porosos en electrodos monolito de carbono para aplicaciones de supercapacitores. La caracterización de la estructura de poros de los electrodos reveló una ventaja significativa de la combinación de los procesos de activación químicas y físicas. [14]

En 2011, Elisabeth Schröder, et al., generaron carbón activado en un proceso de dos pasos de pirólisis y el vapor de activación de diferentes materias de biomasa de residuos se investigó, en tanto, a escala de laboratorio y de instalaciones a escala piloto. Las mediciones de la superficie se determinaron por el método BET. Los carbonos activados con elevada área superficial BET se pueden generar con cualquier tipo de cáscaras de frutos secos, como el pistacho, nuez o coco. La superficie BET asciende a más de  $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ . Los valores intermedios de  $800 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$  se puede lograr con madera de haya, huesos de aceituna, cáscaras de girasol, los residuos de café y frutos de roble. [15]

En 2013, P. Kalyani, et al., realizaron un estudio con una visión general sobre los carbones activados (preparación, físicas y propiedades electroquímicas) derivadas especialmente de la biomasa para la aplicación específica como electrodos en dispositivos electroquímicos de energía, que ha sido presentado a subrayar la importancia de la biomasa, la bioenergía y la conversión de desechos en concepto de energía adicional. Según la encuesta alrededor de 100 artículos publicados recientemente muestran que los átomos de carbono de la biomasa tienen la capacidad excepcional de ser aplicada como electrodos en los dispositivos de energía. [16]

En 2016, A. Bello, et al., presentaron la síntesis y el comportamiento electroquímico de un carbón a base de polipirrol activado con KOH, sometiendo el dispositivo a una prueba de flotado potencioestático durante 200 horas, con una ventana electroquímica de 1 V lo que presentó un decaimiento del 25% de su capacitancia. [17]

En 2013, D. Weingarth, A et al., estudiaron la comparación de la prueba de flotado y ciclado convencional en un dispositivo con electrodos a base de carbón activado, lo que demostró más visibilidad en el deterioro del dispositivo en la prueba de flotado, y con tiempos más cortos a comparación del ciclado convencional. [18]

### 1.3 Análisis Crítico

A partir de la literatura se ha encontrado que ha habido muchos intentos de obtener CA de la biomasa lignocelulósica derivados de subproductos agrícolas para su potencial aplicación en capacitores electroquímicos.

Esta biomasa lignocelulósica ha demostrado ser prometedora para la producción de carbón activado, especialmente debido a la disponibilidad de las TIC a un precio bajo, además de sus diferentes y numerosas aplicaciones, entre estos subproductos se encuentran cáscara de coco, cascara de avellana, tallos de algodón, huesos de ciruela, bagazo, semillas de frijol puesto que el carbón activado derivado de la biomasa lignocelulósica se compone de propiedades significativas tales como área de superficie alta, estructura microporosa y desarrollo de tamaño de los poros favorable.

También se han utilizado muchos activadores electroquímicos como NaOH, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y KOH, ZnCl<sub>2</sub>, entre otros, y se ha concluido que el carbón microporoso tiene grandes ventajas en la fabricación de capacitores electroquímicos que se demuestra gracias a los análisis de capacitancia específica. En este caso será utilizado el KOH como agente activante por su sistema de activación que contribuye positivamente al desarrollo de una alta porosidad, intercalando el K metálico de manera eficiente en las celosías del carbono durante la activación, permitiendo así no volver a su estructura anterior no porosa.

En base a los estudios realizados y haciendo una comparación con respecto a la prueba de flotado y al ciclado convencional, se deduce una respuesta más precisa y concreta en la prueba de flotado potencioestático.

#### **1.4 Aportación científica**

Carbón nanoporoso con una alta microporosidad por parte del KOH durante el período de activación derivado de los residuos del agave (*agave tequilana*) teniendo una potencial aplicación en la fabricación de electrodos para celdas electroquímicas.

#### **1.5 Hipótesis**

El carbón activado con KOH derivado del bagazo de agave (*agave tequilana*), posee una porosidad nanoporosa predominantemente microporosa que favorece la capacitancia específica en los capacitores electroquímicos basados en electrodos de carbón proporcionando un mayor voltaje y densidad de energía por el uso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  como electrolito.



## **1.6 Objetivos**

### **1.6.1 Objetivo general**

Obtener carbón activado nanoporoso predominantemente microporoso a partir de la síntesis de residuos de agave utilizando KOH como agente activante para su potencial aplicación en capacitores electroquímicos.

### **1.6.2 Objetivos específicos**

- Preparar carbón activado nanoporoso a partir de residuos de agave utilizando KOH como agente activante.
- Caracterización del comportamiento térmico por ATG.
- Determinar los grupos funcionales en el carbón activado por medio de Espectroscopia de Infrarrojo
- Caracterizar los materiales e identificar materiales orgánicos e inorgánicos por Espectroscopia Raman.
- Analizar el área específica del carbón activado y su porosidad mediante Análisis Textural.
- Caracterizar la morfología del carbón activado mediante Microscopía Electrónica de Barrido.
- Evaluar el comportamiento de la capacitancia del electrodo de trabajo preparado, en una celda de 3 electrodos y un electrolito acuosa  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mediante Voltamperometría Cíclica.

- Evaluar la capacitancia en una celda de 2 electrodos de un capacitor electroquímico mediante Voltamperometría Cíclica, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y seguimiento de los ciclos de carga-descarga a corriente constante.

## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **2.1 METODOLOGÍA**

En esta sección se explican las técnicas empleadas para seguir la pirólisis y activación del carbón del bagazo de agave con KOH, así como también la metodología para la elaboración de los electrodos de carbón para las celdas electroquímicas, además las técnicas y de las condiciones experimentales para realizar los análisis del comportamiento electroquímico de estudio en este proyecto. En general, las técnicas pueden ser agrupadas en 3 categorías principales.

- Síntesis y caracterización estructural
  - Síntesis vía pirólisis con doble quemado
  - Difracción de Rayos X para polvos (XRD)
  - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
  - Espectroscopia Raman
  - Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)
  - Análisis Textural por Adsorción de N<sub>2</sub>
- Caracterización térmica
  - Análisis Termogravimétrico (TGA)
- Evaluación del comportamiento capacitivo
  - Voltamperometría Cíclica (CV)

- Prueba de Flotado Potenciostático
- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

### 2.1.1 Síntesis vía pirólisis con doble quemado

La pirólisis consiste en el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno, controlado por ambiente inerte para la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales.

Se hace referencia a un doble quemado ya que el material es pirolizado a un primer calentamiento que oscile entre los 400 y 600°C alcanzando la carbonización del mismo, sometiéndolo a una temperatura más alta por segunda ocasión, dicha temperatura esto de acuerdo al agente activante utilizado entre los 700 y 900° C con el objetivo de activar el material previamente carbonizado esta pirólisis es realizada en un horno tubular QTF-1200 mostrado en la figura 3. Los reactivos empleados en la síntesis se presentan en la tabla I.



Figura 3. Horno tubular para la síntesis vía pirólisis del material

La síntesis del material se llevó a cabo lavando repetidamente el bagazo de agave, posteriormente se secó el material en un horno de secado a 90° durante 24 horas, el material fue pulverizado y prensado como pastillas en una prensa hidráulica a 4 ton/min, esto para obtener una mayor cantidad en peso a pirolizar, para luego someterle a una temperatura de 500° C durante 60 minutos en un horno tubular. El carbón obtenido se mezcló con KOH como agente activante con una relación en peso de 1:4 colocándose en baño de ultrasonido durante 24 horas, una vez seco se activó bajo una atmosfera de N<sub>2</sub> sometiéndose nuevamente a otro calentamiento a 800° C.

Después de ello el carbón activado fue neutralizado con HCl hasta alcanzar un pH 6, lavándole con agua destilada mientras se deja en agitación a una temperatura entre 30 y 40° C durante 2 horas, seguido de un filtrado luego de cada lavado, esto se puede observar en la figura 4. Para comprobar la ausencia de cloruros derivada de los lavados se utilizó gotas de nitrato de plata, hasta que no se observase la precipitación del AgCl. Y finalmente la muestra de carbón se secan de nuevo y se almacena en desecadores.



Figura 4. Lavado del carbón activado por medio de filtrado

## 2.2 Reactivos

Tabla I. Reactivos utilizados para la pirólisis y activación del carbón de bagazo de agave

Compuesto	Fórmula	Marca
Hidróxido de potasio	KOH	Karal
Nitrato de Plata	AgNO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich
Ácido Clorhídrico	HCl	CTR
Sulfato de Litio	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma Aldrich
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Nalgene
Negro de carbón		Alba Aesar
PTTF Politetrafluoroetileno		

### 2.2.1 Material y equipo de laboratorio

Tabla II. Materiales y equipo utilizados para la pirólisis y activación del bagazo de agave

Equipo y/o material	Marca	Modelo
Horno Tubular	MTI	GSL 1100
Horno de secado		
Balanza analítica	Denver Instrument	TP-214
Plancha de calentamiento y agitación	IKA	C-MAG HS10
Vaso de precipitado		
Embudo de vidrio		
Papel filtro		
Papel Indicador	Macherey	Nagel
Electrodo de Ag/AgCl	ND	NA
Electrodo de alambre de Platino (6.5 cm <sup>2</sup> )	ND	NA

## **2.3 Técnicas de caracterización**

### **2.3.1 Análisis Textural por Adsorción de Nitrógeno**

Mediante esta técnica se determinó por medio de los isothermas de adsorción la cuantificación del volumen total de poros, distribución de tamaño de poro, así como el área superficial específica del material. Se utilizó un Analizador Textural Autosorb 1, marca Quantachrome Company.

La adsorción de gases es una herramienta bien establecida para la caracterización de la textura de sólidos porosos y polvos finos. Además, se han desarrollado procedimientos novedosos basados en la teoría funcional de la densidad y simulación molecular para permitir obtener un análisis estructural de poros más preciso y completo a partir de datos de fisisorción de alta resolución.

Esta técnica consiste, de una forma muy resumida, en poner un material sólido en contacto con un gas (nitrógeno en este caso) e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. El estudio de todos

estos fenómenos permite determinar por un lado la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y por otro lado estudiar la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro. [35]

Para complementar esta información es necesario mencionar que existen 6 tipos de isothermas de acuerdo a la IUPAC (del inglés, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) en el apartado de fisisorción de gases, lo que sería beneficioso para este trabajo es una isoterma tipo I, característica de materiales microporosos, como se observa en la figura 5.

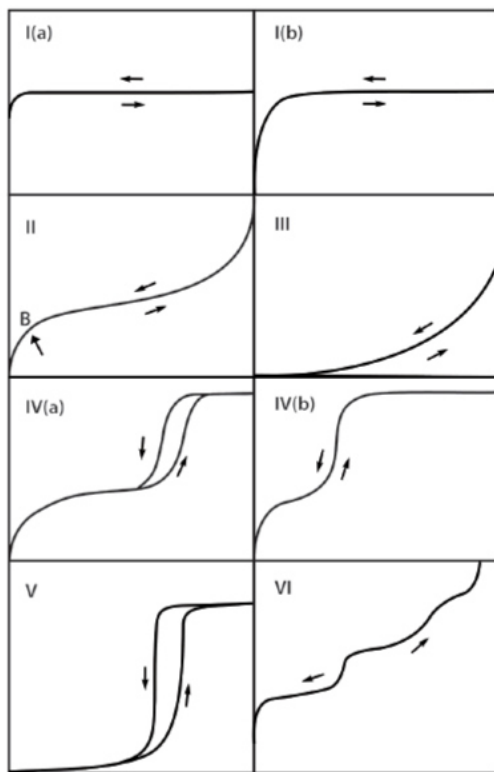


Figura 5. Clasificación de isothermas en materiales nanoporosos



### 2.3.1.2 Método DFT

La Teoría Funcional de Densidad (DFT) se utilizó para evaluar la distribución del tamaño de poro y el volumen de microporos. La Teoría Funcional de Densidad es uno de los numerosos métodos que han surgido con el desarrollo de la técnica computacional, basados en simulaciones por ordenador, como la simulación de dinámica molecular o la simulación de Monte Carlo. Todos estos métodos computacionales constituyen poderosas herramientas en la descripción del fenómeno de sorción, así como el comportamiento de fluidos heterogéneos confinados en el interior de materiales porosos.

### 2.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de la muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura (normalmente de forma lineal). La representación de la masa o del porcentaje de la masa en función de tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica, tal como se observa en la figura 6.

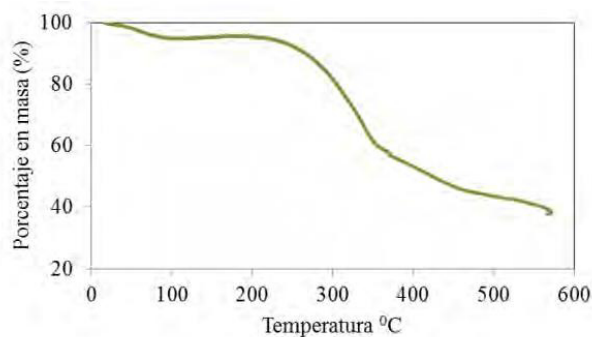


Figura 6. Ejemplo de un termograma.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos está limitada a las reacciones de descomposición, oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

Los termogramas de TGA se realizaron en un analizador termogravimétrico TA Instruments, empleando crisoles de alúmina, a la velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con atmósfera de Nitrógeno y frente a una referencia vacía en el intervalo de temperaturas que comprende de temperatura ambiente hasta 1000 °C. [36]

### **2.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier**

Para darle seguimiento a la caracterización del carbón activado, se empleó la técnica de espectroscopia de Infrarrojo para identificar los grupos funcionales dentro del material.

Este tipo de espectroscopia se basa en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. En una molécula, todos los átomos vibran alrededor de la distancia interatómica media. Existen dos modos principales de vibración, alargamiento y flexión. La absorción de luz infrarroja de energía o frecuencia apropiada ( $2.5-15\text{ }\mu\text{m}$ ;  $4.000-666\text{ cm}^{-1}$ ) excita a la molécula desde su estado fundamental hasta un estado excitado produciéndose la vibración de un modo determinado. Una molécula absorberá energía cuando ésta sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula vibrará de un modo determinado gracias a la energía que se le

ha suministrado. La frecuencia o longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración. Esto hace posible asignar frecuencias características de alargamiento y flexión a grupos funcionales específicos, ya que, aunque las frecuencias vibracionales para un enlace dado en una molécula compleja no son totalmente independientes de los demás enlaces situados cerca, el rango de variación es pequeño. Dicho esto, conviene destacar que sólo se observará un pico en el espectro de infrarrojo en el caso de que el movimiento de vibración, alargamiento o flexión, vaya acompañado de un cambio en el momento dipolar. Así mismo, cuanto más polar sea un enlace más intenso será el pico correspondiente a su frecuencia de vibración. [37]

#### **2.3.4 Difracción de Rayos X (XRD) en polvos**

Una vez calcinados los materiales, se analizaron por difracción de rayos X en polvos en un difractómetro Bruker AXS D2 Phaser, para identificar la fase cristalina formada, en un intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ . Donde se hizo incidir un haz de rayos X contra una superficie de un cristal, donde se difracta en un ángulo de  $2\theta$  y una porción de átomos del haz es dispersada por los electrones de los átomos ordenados en los cristales, dando origen a un patrón de difracción.

También es posible por medio de este análisis además de obtener la estructura cristalina del material, su distancia interplanar, planos de difracción y parámetros de red asociados a su estructura cristalina. [38]

### **2.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido**

Los microscopios electrónicos permiten obtener imágenes con una resolución mucho mayor que los microscopios ópticos. Este fenómeno se debe a que la fuente de iluminación utilizada es un haz de electrones, y no luz visible como en el caso de la microscopía óptica, y que las lentes son campos magnéticos capaces de desviar la trayectoria de las partículas cargadas eléctricamente.

El fundamento de la microscopía electrónica consiste en que un haz de electrones incide sobre la muestra y, como consecuencia de la interacción entre esos electrones y los átomos de la muestra, surgen señales que son captadas por un detector o proyectadas directamente sobre una pantalla. Dentro de la familia de microscopios electrónicos, el utilizado en este trabajo para la caracterización estructural de las muestras sintetizadas fue el microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). El SEM proporciona información sobre la morfología superficial de los materiales (relieve, textura, tamaño y forma de grano). [39]

### **2.3.6 Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material, que se encuentra en una longitud de onda de  $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . [39]

Para continuar con la caracterización e identificar los materiales orgánicos e inorgánicos del carbón un este análisis fue realizado, obtenido al irradiar la muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante este proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre  $90^\circ$  con ayuda de un espectrómetro.

La espectroscopia Raman se puede usar tanto para aplicaciones cualitativas como cuantitativas. Los espectros son muy específicos, y las identificaciones químicas se pueden realizar mediante el uso de algoritmos de búsqueda en bases de datos digitales. Al igual que en la espectroscopia infrarroja, las áreas de banda son proporcionales a la concentración, lo que hace que Raman sea susceptible al análisis cuantitativo. De hecho, debido a que las bandas de Raman son intrínsecamente más nítidas que sus contrapartes de infrarrojos, las bandas aisladas a menudo están presentes en el espectro para un análisis cuantitativo más directo.

## 2.4 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

### 2.4.4 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas más importantes en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de reacciones redox, mecanismos de reacción o determinación de intermedios de reacción. Esta técnica se basa en la aplicación de una perturbación de potencial eléctrico en forma de variación lineal en función del tiempo. Dicho rango de potencial se fija previamente con el objetivo de evitar reacciones no deseadas en el electrolito como es el caso de un electrolito acuoso, ya que si el potencial aplicado es superior a 1.23 V, tiene lugar la descomposición electrolítica del agua y, consecuentemente, el deterioro de los electrodos. [18]

Además de la diferencia de potencial utilizada, también es posible modificar la velocidad de barrido, es decir, el voltaje aplicado por unidad de tiempo ( $\text{mV s}^{-1}$ ). Dicho parámetro es muy relevante puesto que repercute en la cantidad de carga que es capaz de almacenar el supercapacitor. Por ejemplo, a mayor velocidad de barrido, menor es el tiempo necesario para llevar a cabo la caracterización. Sin embargo, también será menor la cantidad de energía almacenada ya que los iones de electrolito no tienen tiempo suficiente para acceder a toda la porosidad del material de electrodo. El registro de la intensidad de corriente del sistema en función del potencial aplicado se denomina voltamograma o voltamperograma

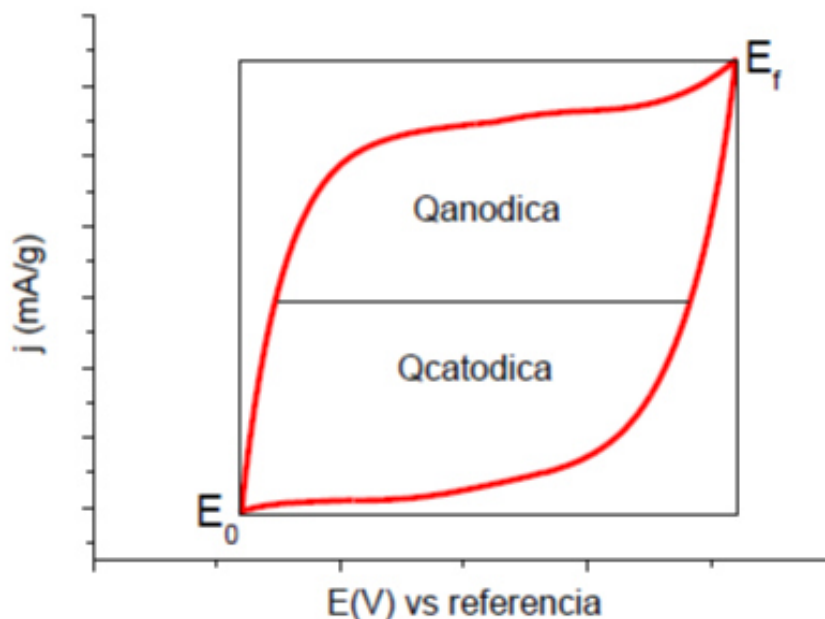


Figura 7. Ejemplo de una voltamperometría cíclica de un electrodo de carbón activado (línea roja) y de un material capacitivo ideal (línea negra)

De las curvas voltamperométricas se puede obtener diversa información. [39] Por un lado, aplicando la ecuación [1.1] se obtienen los valores de capacitancia del capacitor electroquímico de doble capa eléctrica y, por otro lado, la morfología de la curva da una idea del mecanismo de almacenamiento de carga. Por ejemplo, un voltamograma con una forma casi rectangular estará asociado con un condensador electroquímico ideal en el que la contribución de fenómenos farádicos es prácticamente nula, es decir, que el mecanismo de almacenamiento se debe únicamente a la formación de la doble capa eléctrica.

Sin embargo, la presencia de picos o jorobas en la curva es indicativa de fenómenos rédox, tales como oxidaciones del material de electrodo y/o descomposición del electrolito.

$$C(F) = \frac{I}{s}$$

***Ecuación 1.1***

#### **2.4.5 PRUEBA DE FLOTADO POTENCIOSTÁTICO**

En esta combinación de dos técnicas electroquímicas se aplica una corriente fija la cual será la responsable de perturbar el sistema, llevando a cabo una reacción química o bien en el caso de un capacitor electroquímico de cargar o descargar el electrodo. Los potenciales del sistema se pueden fijar para impedir que la corriente sobrepase los límites de la ventana electroquímica durante un ciclado de carga-descarga con un período de 3 a 5 ciclos, seguido de una segunda técnica de retención del voltaje a potencial constante al máximo de la ventana electroquímica durante un tiempo que oscila entre las 5 y las 20 horas, repitiendo esta combinación hasta alcanzar una disminución de entre el 20 y el 30% de la CE o que la resistencia interna del dispositivo se acerque al 100%.



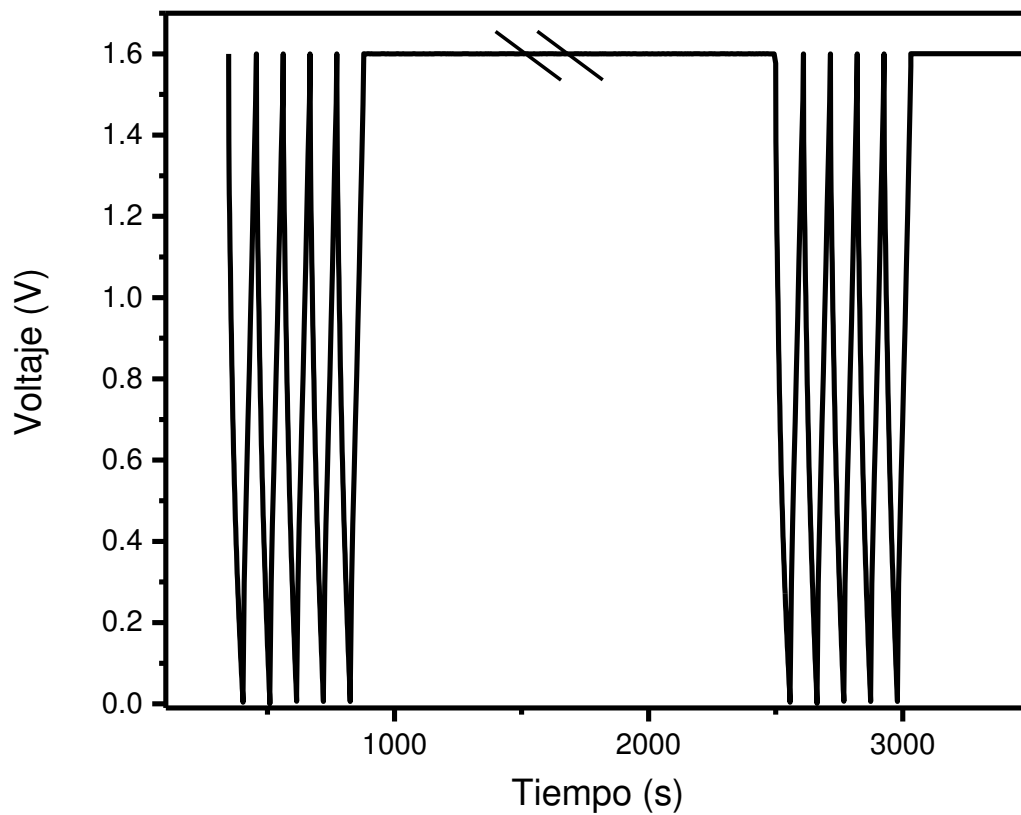


Figura 8. Prueba de Flotado Potenciostático

La capacitancia del sistema se puede calcular a partir de la masa “m” del material activo sobre el electrodo, la corriente de carga “i” aplicada durante el tiempo de carga “ $\Delta t$ ” y la diferencia de potencial “ $\Delta E$ ” del sistema como se observa en la ecuación.

$$C = \frac{i\Delta t}{m\Delta E}$$

**Ecuación 1.2**

Es importante mencionar que el flotado proporciona una visión directa sobre los posibles efectos y fenómenos de degradación que podrían ocurrir durante el proceso electroquímico en dispositivos a voltajes elevados esto en comparación con la prueba de ciclado tradicional que muchas veces no muestra degradación.

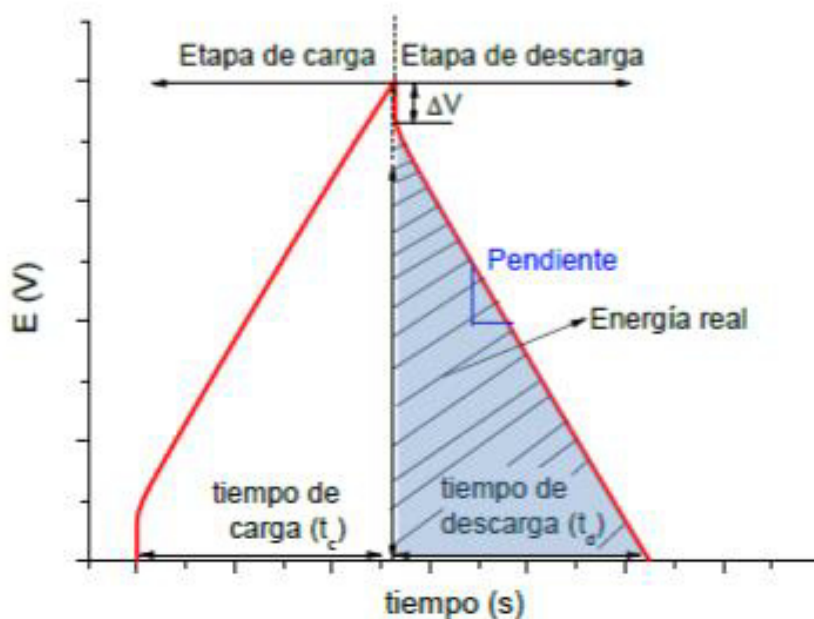


Figura 9. Ejemplo de perfil de carga-descarga para un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica.

A partir de la descarga es posible determinar la capacitancia del capacitor electroquímico, así como la eficiencia coulombica. Además pueden calcularse la resistencia en serie equivalente (ESR) del sistema.

#### 2.4.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia es una técnica electroquímica de corriente alterna que permite cubrir varios órdenes de magnitud en frecuencia (desde MHz hasta  $\mu\text{Hz}$ ). Se define como un método de caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales y sus propiedades de contorno [41], información que se consigue al observar la respuesta electroquímica de los electrodos cuando se someten a un estímulo eléctrico. Dicha respuesta depende, sustancialmente, de diferentes factores: microestructura del electrolito, número de iones presentes y porosidad y composición de los electrodos.

La impedancia,  $Z(f)$ , se define como la relación que existe entre la señal de potencial aplicada y la intensidad de corriente de respuesta del sistema electroquímico, tal y como muestra la ecuación

$$Z(f) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Generalmente, la impedancia se suele expresar en forma de números complejos, siendo la parte real  $Z'$  y la parte imaginaria designada como  $Z''$ . Entre las diferentes representaciones gráficas de los datos de espectroscopia de impedancia, la más común es la representación del Diagrama de Nyquist, donde en el eje de abscisas se sitúan los valores de la parte real de la impedancia ( $Z'$ ) y en el eje de ordenadas los valores de la parte imaginaria ( $Z''$ ).

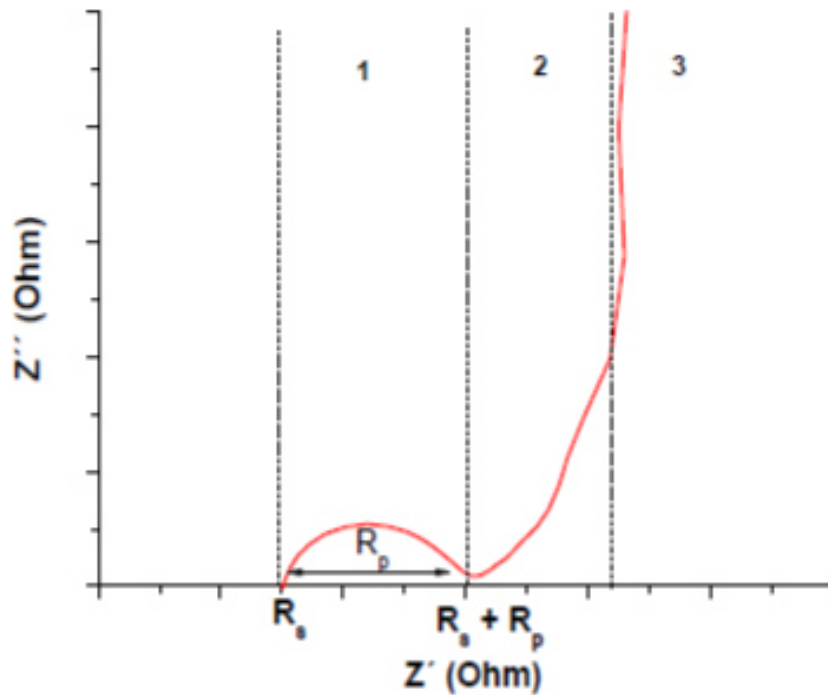


Figura 10. Diagrama de Nyquist para un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica

En el caso de un capacitor de doble capa eléctrica ideal, el Diagrama de Nyquist está constituido por tres zonas bien diferenciadas: (1) zona de altas frecuencias donde la parte imaginaria de la impedancia tiende a cero, comportamiento resistivo del material; (2) zona de bajas frecuencias donde la parte imaginaria crece ampliamente, correspondiendo con el comportamiento capacitivo del electrodo; y (3) zona de frecuencias intermedias donde se produce una inclinación de los valores de impedancia con respecto al eje de abscisas. Un capacitor electroquímico ideal se caracteriza por un Diagrama de Nyquist que presenta una rama totalmente vertical en la zona de bajas frecuencias y una inclinación con

respecto al eje en el que se representa la parte real de la impedancia de 45°. Sin embargo, en el caso de los supercapacitores reales se suele observar tanto una cierta inclinación de la rama registrada a bajas frecuencias como una especie de semicírculo en la zona de frecuencias altas-medias, probablemente debido a una mayor resistencia del dispositivo y a problemas difusivos del electrolito a través de la estructura porosa del electrodo [40]. Tal como ocurre con la otra técnica electroquímica incluida en este trabajo (voltamperometría cíclica), la capacidad de un capacitor de doble capa eléctrica también se puede obtener a partir de los resultados de espectroscopia de impedancia, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{-1}{[\omega \cdot Z''(f)]} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Donde  $\omega$  corresponde con la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ) y  $Z''(f)$  es el valor de la impedancia en la parte imaginaria para una frecuencia determinada.

## **2.5 Pirólisis y activación del carbón de bagazo de agave**

### **2.5.1 Pirólisis del bagazo**

Para la preparación de carbón el bagazo es fraccionado o cortado, este se lava con agua destilada repetidamente. Después el bagazo es secado en un horno de

secado a 60° C y luego de ello es pulverizado el bagazo seco en un molino rotatorio, ya pulverizado se procede a realizar pastillas por medio de un prensado a 4 ton/min en una prensa hidráulica para aumentar la cantidad en peso y facilitar la manipulación de la materia prima, la cual será sometida a 500° C para su completa calcinación durante un período de 60 minutos, en una atmósfera de N<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 10° C por minuto.

#### 2.5.4 Activación del carbón

Para la activación del carbón, en este trabajo se realizó un plan de trabajo que se presenta en la siguiente tabla donde se modificaron las variables en la temperatura de activación, el tiempo de activación y la cantidad en peso del agente activante.

Muestra	Temperatura	Tiempo de Activación	Relación KOH
1	900° C	2 Hr	1:4
2	900° C	2 Hr	1:2
3	900° C	1 Hr	1:4
4	800° C	2 Hr	1:4
5	900° C	1 Hr	1:2
6	800° C	1 Hr	1:2
7	800° C	2 Hr	1:4
8	800° C	1 Hr	1:4

Tabla III. Plan de trabajo con las variables en la activación del carbón.

Donde en esta etapa se mezcló cada una de las muestras de carbón con la cantidad adecuada de KOH, y se consideró el tiempo y la temperatura de activación arriba señalados. Una vez listo se procedió a neutralizar el pH del carbón activado con ácido clorhídrico (HCl) para eliminar la mayor alcalinidad posible, que se corroboró con papel indicador.

#### **2.5.5 Lavado del carbón activado**

Después, del carbón neutralizado, se lavó con agua destilada mientras se agitaba en baño ultrasónico, realizando un filtrado luego de cada lavado y se comprobando la ausencia de cloruros utilizando gotas de  $\text{AgNO}_3$ , hasta que no se observe la formación del precipitado de AgCl. Y finalmente, las muestras de carbón se secaron de nuevo y fueron almacenadas en desecadores.

### **2.6 Elaboración del electrodo y la celda electroquímica**

#### **2.6.1 Elaboración del Electrodo**

Se preparará el electrodo de trabajo mezclando el carbón activado con adición de carbón conductor y de suspensión de teflón como aglomerante utilizando una relación en peso 85/10/5, esta mezcla se mantuvo en agitación constante hasta que quede parcialmente seca con una textura pastosa. Obtenido esto, se preparó una capa de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  de espesor y un área de 1  $\text{cm}^2$ .

### **2.6.2 Elaboración de la celda electroquímica**

Para la celda electroquímica se utilizó un alambre de platino el cual se utilizó como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia se utilizará un electrodo de Ag/AgCl, usando como electrodo de trabajo el antes realizado por carbón. La celda electroquímica con los dos o tres electrodos se completará con un electrolito acuoso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M.



## 2.7 Disposición de residuos

De acuerdo a la clasificación de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas los residuos generados fueron dispuestos en la tabla IV de la siguiente manera:

Contenedor <b>A</b>	Neutralizaciones pH 6-8, sales inorgánicas, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, bases inorgánicas
Contenedor <b>C</b>	Tóxicos e inflamables, combinaciones orgánicas, bases orgánicas y aminas, solventes orgánicos no halogenados
Contenedor <b>D</b>	Tóxicos e inflamables, combinaciones orgánicas, bases orgánicas y aminas, solventes orgánicos halogenados
Contenedor <b>E Orgánico</b>	Muy tóxico, cancerígeno orgánico
Contenedor <b>E Inorgánico</b>	Muy tóxico, cancerígeno inorgánico
Contenedor <b>F</b>	Reciclado, soluciones de sales preciosas
Contenedor <b>H</b>	Oxidantes

Tabla IV. Disposición de residuos

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la pirólisis, activación y caracterización del carbón de bagazo de agave, así como los resultados obtenidos de los análisis electroquímicos para la evaluación de la capacitancia, así como la resistencia en serie del sistema y estudios de espectroscopia por impedancia electroquímica.

#### 3.1 Síntesis y caracterización del carbón activado de bagazo de agave

Se realizó la síntesis del bagazo vía pirólisis como se describió en el apartado 2.5 y se obtuvieron las pastillas de carbón (Figura 11) la cual es la apariencia apropiada para la posterior activación del material.



Figura 11. Pastillas del material carbonizado vía pirólisis

Las pastillas fueron pulverizadas a base de una molienda, esto para obtener una mejor impregnación con el KOH con una relación en peso de 1:4 con agua destilada agitándose en baño ultrasónico durante un período de 24 horas, después de ello se procedió a activar el material carbonoso. Cabe mencionar, que este siguió manteniendo la misma apariencia (un polvo negro) característica de este tipo de materiales de carbono.

En la figura 12 se puede observar la muestra de carbón activado seca y almacenada.

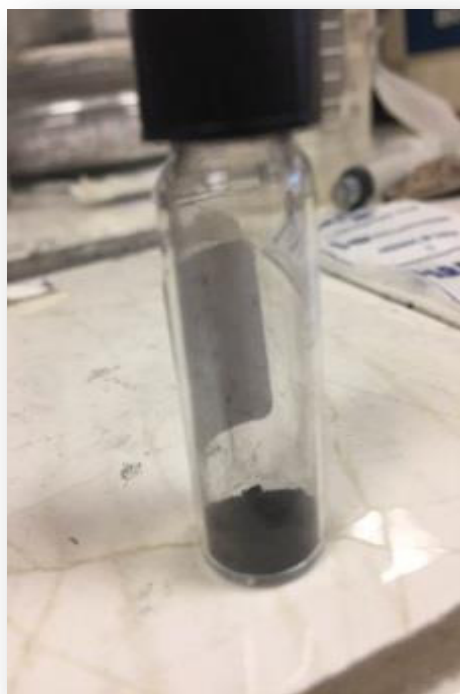


Figura 12. Muestra de carbón activado

### 3.2 Análisis textural por Adsorción de N<sub>2</sub>

El análisis textural del carbón se estudió mediante isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>. Permitténdonos conocer el área superficial específica del material obteniendo así un total de 1472 m<sup>2</sup>/g. La isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenida para el carbón activado se recoge en la figura 13.

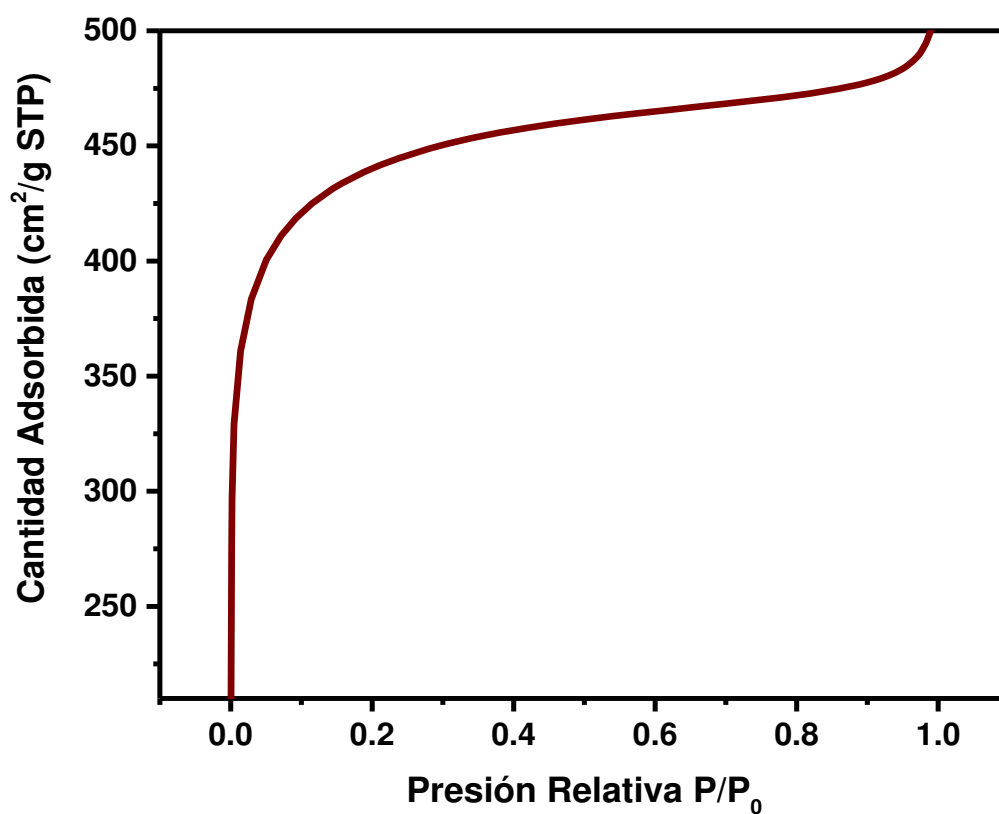


Figura 13. Isotherma de adsorción-desorción del carbón activado

De acuerdo a la IUPAC con la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller), las diferentes formas de isothermas proporcionan información cualitativa muy útil acerca de las características porosas de los materiales. Este carbón activado, presenta una isoterma tipo I(b), que corresponde a materiales con una extensa contribución de microporos, además aunque este tipo de carbón se caracteriza por ser mayoritariamente microporoso, contiene una parte minoritaria pero significativa de mesoporos. Este tipo de curva se caracteriza por una rápida adsorción de gas a presiones relativamente bajas, mientras se produce el llenado de microporos.

Es importante señalar que ambos poros son importantes para el almacenamiento de carga; con microporos responsables de las trampas de iones para el almacenamiento de energía y los mesoporos actuando como canales para el transporte de iones desde el electrolito a la interfaz entre el electrodo y el electrolito.

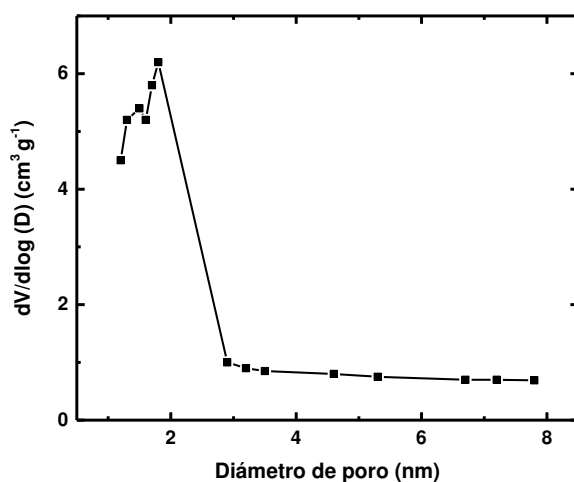


Figura 14. Distribución de tamaño de poro del carbón activado

Por otro lado, el material muestra una distribución de tamaño de poro bastante ancha en el rango de los microporos. Así como un tamaño promedio de poro de ~1.8 nm

En esta investigación el área superficial específica fue calculada a partir del método BET, mediante el método DFT (Teoría de la Densidad Funcional) pues este ha sido considerado uno de los métodos más apropiados para evaluar el área específica en materiales microporosos. Así también, la distribución del tamaño y volumen de poro fueron calculadas por el mismo método DFT.

### **3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico el cual reveló una amplia estabilidad térmica hasta los 300° C, con pérdidas en peso significativas debidas a la eliminación de restos de humedad, así como la pérdida de los tres componentes principales característicos de la biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa por ejemplo entre los 200 a 350° C, seguido de la celulosa entre los 300 a 390° C y por último la lignina descomponiéndose entre los 300 y 450° C en una atmósfera de N<sub>2</sub> como se muestra en la figura 15, la cual presenta los resultados para el análisis termogravimétrico para una rampa de 10° C/min.

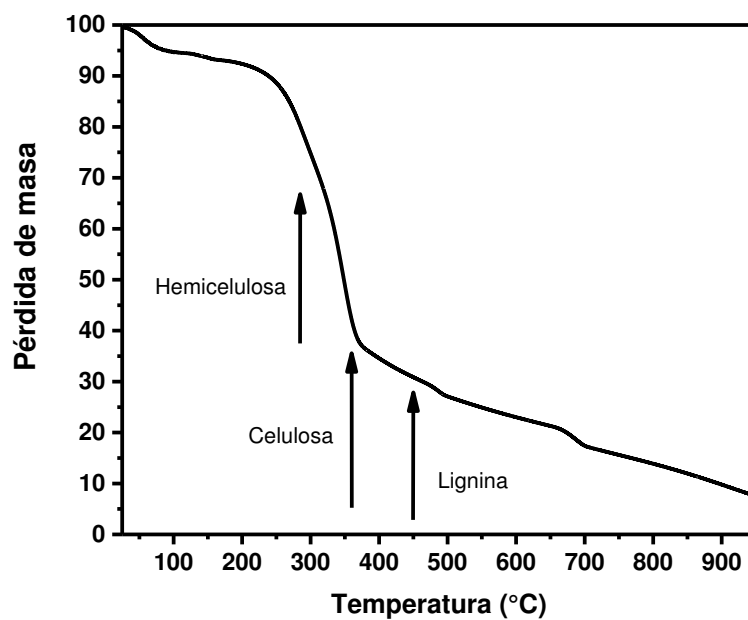


Figura 15. Análisis termogravimétrico para el bagazo de agave

En la curva del análisis podemos observar dos regiones, en la primera como si ya se había mencionado anteriormente corresponde al rango de temperaturas entre los 90 y 250° C , con pérdida de masa debida a la deshidratación del material, mientras que en la segunda región hasta los 800° C puede ser interpretada como la pérdida de grupos funcionales, presentando una pérdida de masa de un 75% del material.

### 3.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Una vez estudiadas las propiedades texturales del carbón, así como su mecanismo de descomposición por medio de análisis termogravimétrico, se investigó si existen grupos funcionales en el carbón, así como la naturaleza del mismo, esto por medio de la técnica de espectroscopia infrarroja.

Aunque no es fácil identificar de manera concluyente los grupos funcionales en un material carbonoso utilizando esta técnica, especialmente si la cantidad de grupos funcionales no es significativa, en la figura 16 la presencia de grupos funcionales oxigenados se observa más claramente en este material. En concreto la banda ancha a  $1200\text{ cm}^{-1}$  podría atribuirse a enlaces C-O presentes en alcoholes, ésteres y lactonas.

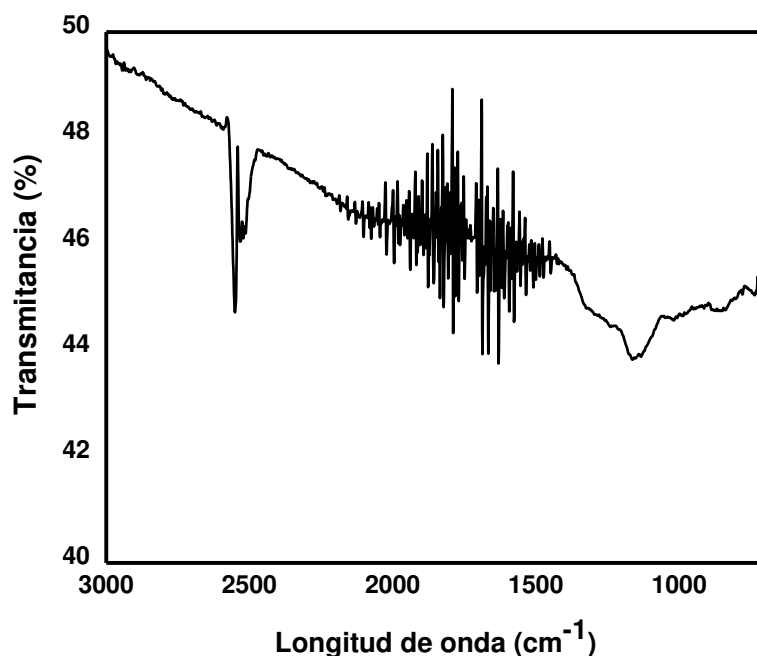


Figura 16. Espectro Infrarrojo del carbón activado



También es posible apreciar una señal después de los  $2500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al  $\text{CO}_2$ . A forma de resumen el estudio por FTIR revela presencia inequívoca de grupos funcionales oxigenados para el carbón activado a base de bagazo de agave.

### 3.5 Difracción de Rayos X (XRD) para polvos

Se utilizó el método de difracción de rayos X para polvos con la finalidad de corroborar la información sobre la estructura cristalina desordenada del carbón activado. Los resultados de este método de caracterización se presentan a continuación.

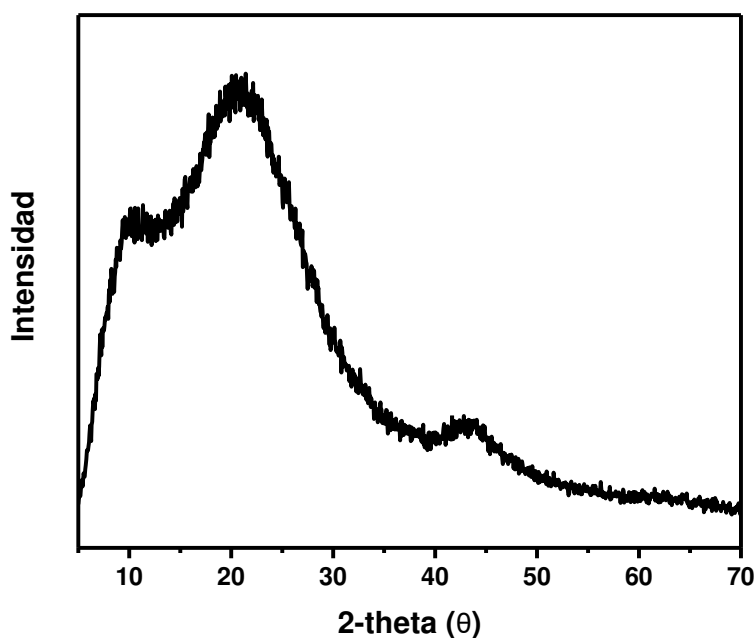


Figura 17. Difractograma del carbón activado por síntesis vía pirólisis.

Es posible apreciar en la figura 17 una estructura desordenada característica de materiales carbonosos, observándose como a 25-26 ( $2\theta$ ) correspondiente a la familia de planos (002) se desplaza hacia ángulos más bajos, por tanto espaciados más altos y se ensancha al aumentar el grado de desorden.

### 3.6 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es otra técnica muy útil para clasificar a los materiales carbonosos con arreglo a criterios estructurales. Así, los espectros Raman de la mayoría de las formas del carbono de interés práctico incluyen dos bandas principales mostradas en la figura 18, denominadas banda G ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ) y la banda D ( $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ ) o asociadas, respectivamente, con el orden gráfico y los defectos estructurales.

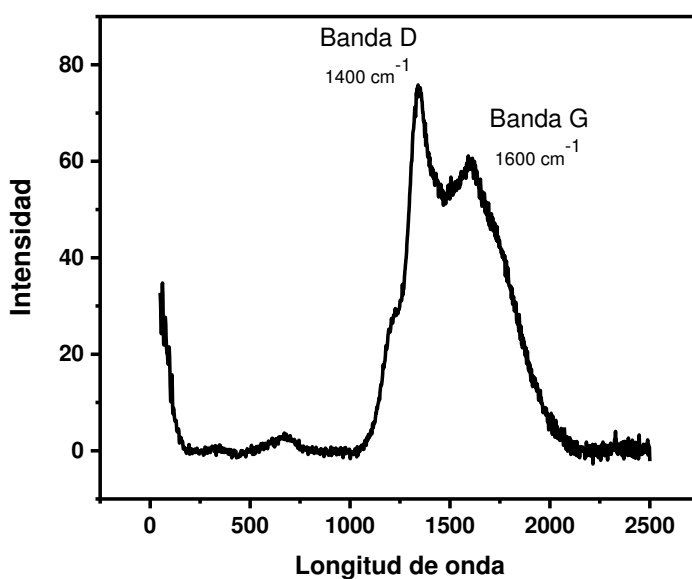


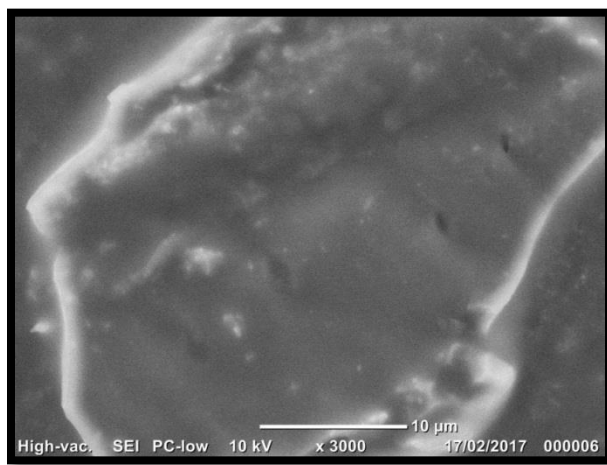
Figura 18. Espectro Raman del carbón activado

La relación de intensidades de las bandas G y D, así como las posiciones y anchuras de estas y otras bandas, se han revelado de acuerdo a la literatura, como parámetros útiles para establecer criterios cuantitativos que permiten comparar el grado de orden estructural en diferentes tipos de materiales de carbono.

Es necesario mencionar que, las informaciones proporcionadas por la DRX y la espectroscopia Raman no son equivalentes, sino complementarias. De hecho, la difracción de Rayos X refleja el grado de grafitización de los materiales, mientras que la espectroscopia Raman responde al grado de orientación de las unidades estructurales básicas.

### **3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La morfología de las partículas del carbón activado vía pirólisis con doble quemado fue observada a través de SEM. En la figura 19 se muestran las diferentes micrografías del carbón activado de 900 a 3000 aumentos.



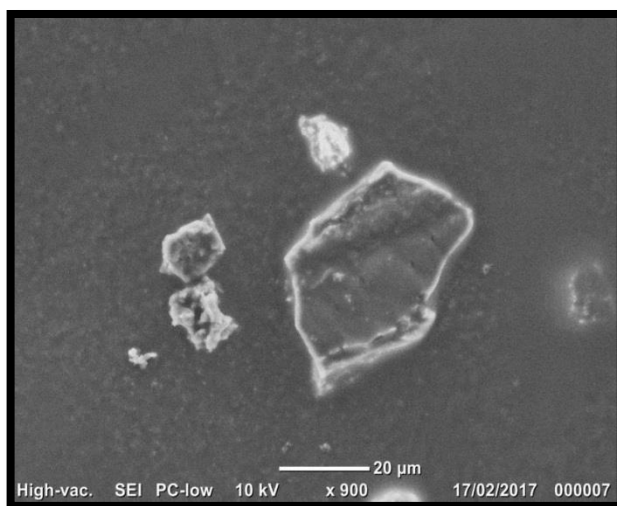
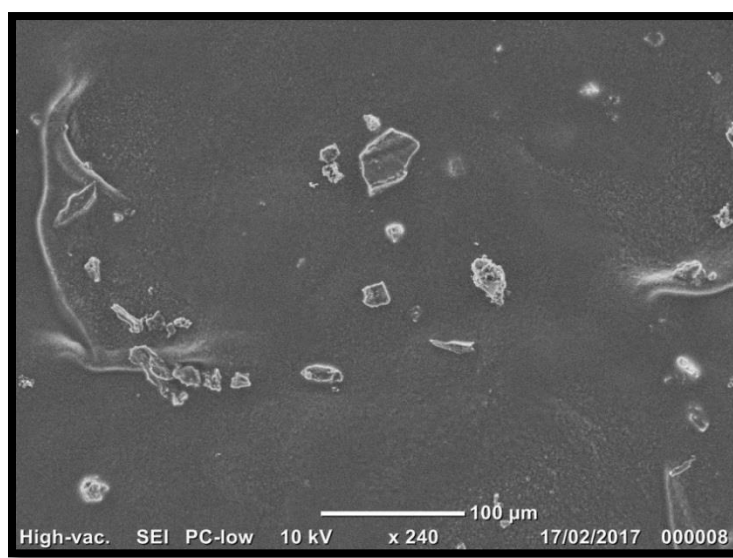


Figura 19. Microscopía Electrónica de Barrido del carbón activado vía pirólisis con doble quemado.

Es posible observar en la morfología del carbón la forma de esponja lo cual podría interpretarse como un material con una estructura porosa.



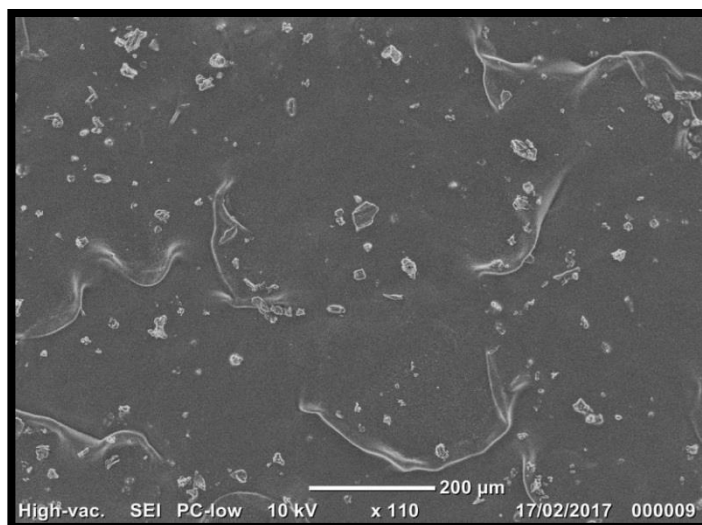


Figura 20. Microscopía Electrónica de Barrido del carbón activado vía pirólisis con doble quemado.

En la figura 20 se recogen las diferentes micrografías del carbón activado de 100 a 200 aumentos. Se aprecia la presencia de granulos del carbón activado con menores aumentos semejantes a la segunda micrografía de la figura 19, que reflejan el mismo tipo de superficie.

### **3.8 Voltamperometría Cíclica (VC) en una celda de tres electrodos**

Con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico del carbón activado a distintos voltajes, se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas en celdas de tres electrodos utilizando Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de Pt como contraelectrodo, esto para definir la ventana electroquímica a la que se

estaría trabajando el dispositivo en posteriores estudios. Los electrodos fueron preparados por el método mencionado en el apartado 2.7 a partir de una pasta compuesta de carbón activado (85%), negro de carbono (15%) y teflón (5%). La figura 21 muestra las voltamperometrías cíclicas del material activo manejando diferentes potenciales comprendidos desde el límite positivo de 0.6 hasta el límite negativo de -1.6.

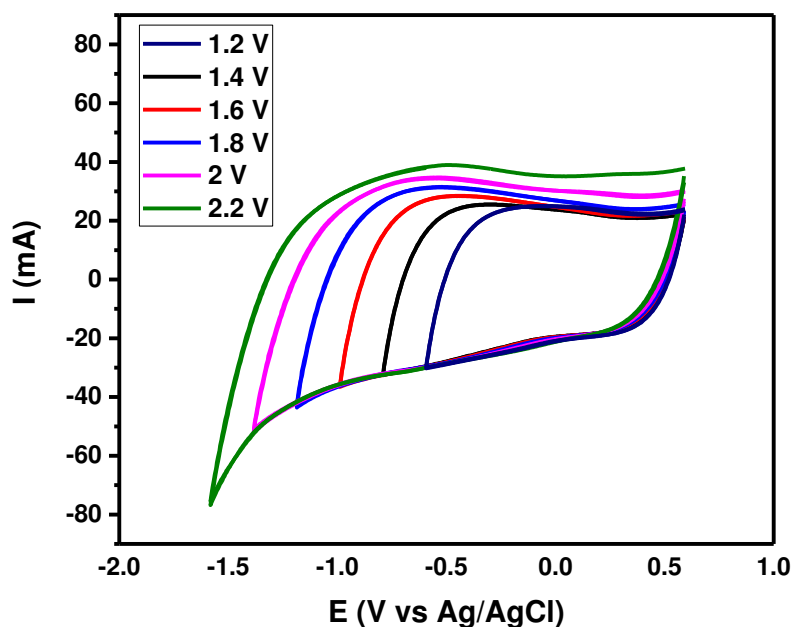


Figura 21. Definición de la ventana electroquímica por Voltamperometría cíclica a distintos voltajes.

Las voltamperometrías cíclicas del material activo son prácticamente rectangulares, lo cual es característico de un comportamiento puramente capacitivo. La existencia de este fenómeno se traduce en una distorsión en la forma idealmente rectangular de la voltamperometría cíclica, donde también es

posible observar la ausencia de reacciones farádicas, además de que es notorio una descomposición del medio acuoso después del límite de -1.4 V.

Se procedió a trabajar con las ventanas de 1.6 y 1.8 V puesto que existe la ventaja y a comparación de las otras voltamperometrías una eficiencia coulombica del 97% lo que nos dirige a un criterio aplicado en materiales capacitivos en considerarle un proceso o sistema reversible cuando esta es mayor del 95%.

El efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia específica del material activo se muestra en la figura 22.

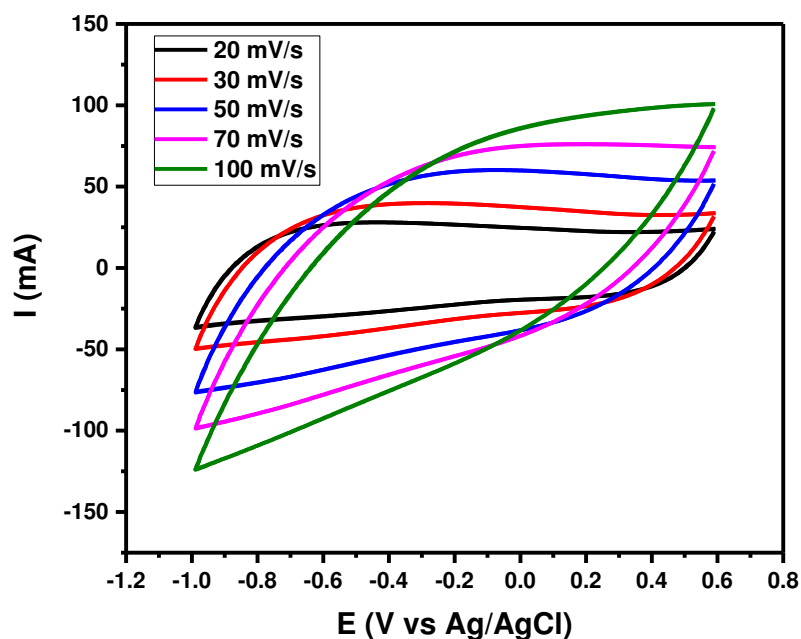


Figura 22. Distintas velocidades de barrido aplicadas en la VC

Como es de esperar, la capacitancia se ve afectada por la velocidad de barrido en todos los voltamperogramas. Algunos autores afirman que esta dependencia se debe a la estructura porosa del material activo. A velocidades de barrido bajas, los

iones del electrolito tienen tiempo para difundir en los poros más pequeños, lo que produce un aumento significativo en los valores de capacitancia específica. Sin embargo, a velocidades de barrido altas, los iones disponen de mucho menos tiempo para difundir en estos poros, con lo que la fracción de superficie accesible se reduce, provocando una disminución en los valores de capacitancia. Y es visible que a mayor velocidad aplicada, mayor es la polarización del electrodo y menor el comportamiento capacitivo que se esperaría. Por lo que se determinó trabajar con una velocidad de 20 mV/s para los análisis de Voltamperometría cíclica en celdas de dos electrodos.

### **3.9 Prueba de Flotado Potenciostático**

Para la evaluación del rendimiento del material del electrodo, fue fabricado y optimizado un dispositivo simétrico, (es decir, que los dos electrodos del dispositivo tengan la misma masa) para un alto rendimiento a altos voltajes (1.6 y 1.8 V) durante un período de 10 horas de mantenimiento del voltaje con 5 ciclos de carga-descarga, para obtener una mayor susceptibilidad a cualquier evento de deterioro o degradación de los electrodos en el sistema.



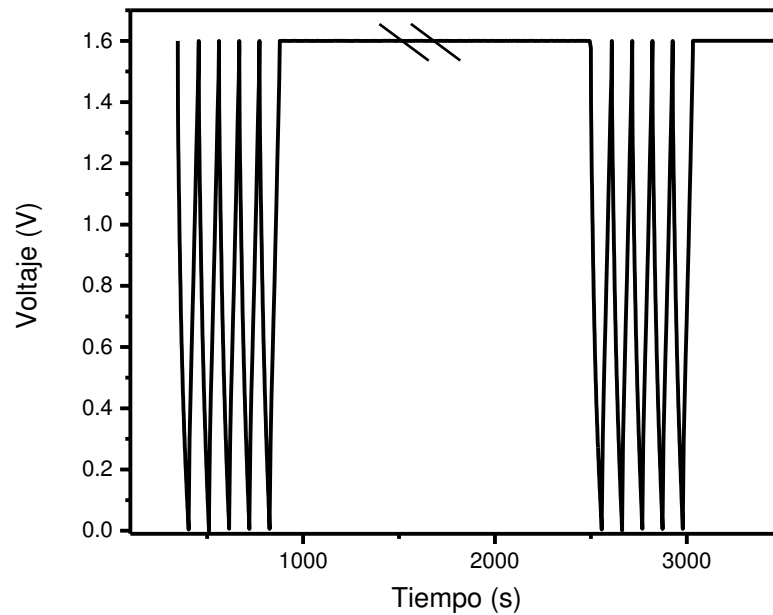


Figura 23. Prueba de flotado potencioestático con 5 ciclos de carga-descarga y 10 horas de mantenimiento del voltaje.

### 3.9.1 Evolución de la capacitancia a 1.8 V

En la figura 24 podemos observar la fuerte caída de la respuesta capacitiva después de 80 horas con un 20% de pérdida de su capacitancia, mientras que después de 90 horas existe un 30% de la pérdida, durante la prueba de flotado.

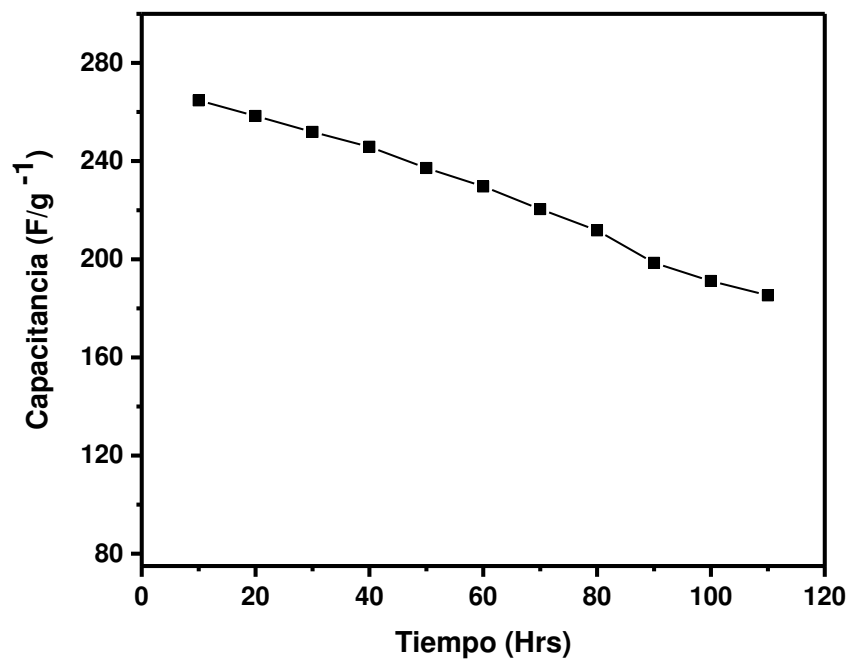


Figura 24. Pérdida de la capacitancia con respecto al tiempo de flotado en 1.8 V

De la figura es evidente que la capacitancia es inestable dentro de esta ventana de voltaje manejado, perdiendo un porcentaje significativo antes de completar 100 horas de vida útil.

También, cabe mencionar que la capacitancia obtenida para el 5° ciclo del primer período de descarga fue de 264.7 F/g<sup>-1</sup>, mientras que para el último período fue de 185.2 F/g<sup>-1</sup>.

### 3.9.2 Variación de la Resistencia en Serie Equivalente (ESR) a 1.8 V

Como se había mencionado en el capítulo anterior, a partir de la descarga es posible obtener otros datos importantes, como lo es la resistencia en serie equivalente del sistema indicándonos que al 100% de su resistencia, a partir del valor inicial, la vida útil del dispositivo estaría llegando a su límite máximo.

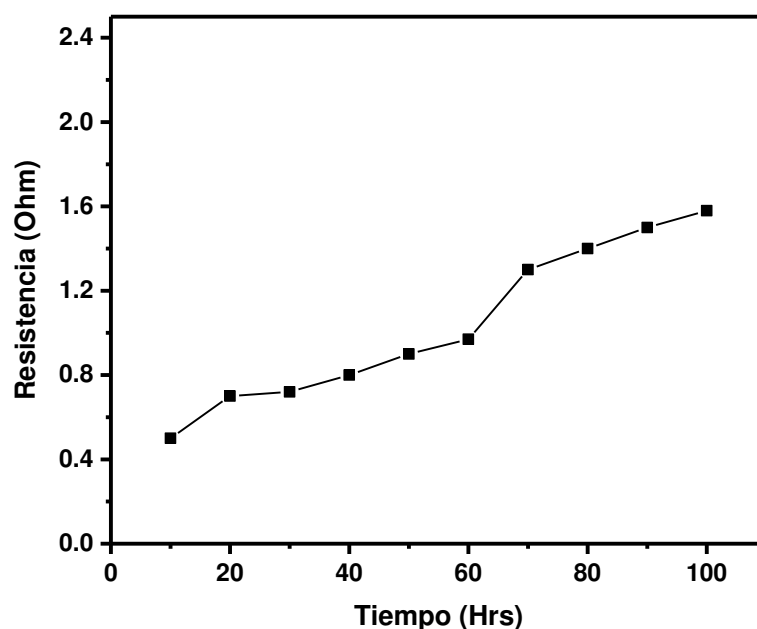


Figura 25. Variación de la ESR a partir de la descarga del 5° ciclo en cada período en 1.8 V

Por otra parte, en esta figura, la resistencia se presenta como una función del tiempo flotante, iniciando con  $0.7 \Omega$  en la que después de 75 horas de flotar aumentó rápidamente hasta alcanzar el 100% con un valor final de  $1.4 \Omega$ . Esto muestra una capacidad de deterioro o descomposición del electrodo a las 75 horas de flotado, ya que en esta técnica empleada, el primer parámetro que límite

la vida útil del dispositivo, ya sea el decaimiento de la capacitancia en un 25%, o bien el aumento de su resistencia en un 100% determinará el tiempo de vida del sistema.

### 3.9.3 Evolución de la capacitancia a 1.6 V

A comparación del estudio anterior, en la figura 26 es notoria la mejoría y el aumento de la capacitancia, donde la respuesta capacitiva mejoró con 150 horas perdiendo el 20% de su capacitancia, mientras que después de 170 horas existe un 30% de la pérdida, durante la prueba de flotado, los valores de la capacitancia para el primer período fue de  $285.7 \text{ F/g}^{-1}$ , mientras que para su último período obtuvo  $201.5 \text{ F/g}^{-1}$ .

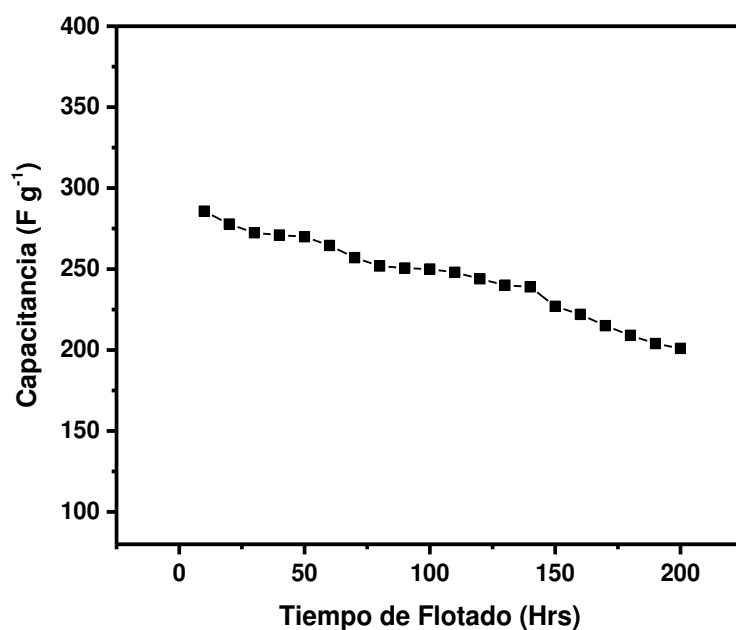


Figura 26. Comportamiento capacitivo con respecto a las horas de flotado con ventana de 1.6 V

### 3.9.4 Variación de la Resistencia en Serie Equivalente (ESR) a 1.6 V

En esta ocasión y debido a la disminución del voltaje a manejar en el análisis, el tiempo en alcanzar su 100% de resistencia fue llegando a las 140 horas, tomando a partir del valor inicial, una resistencia de  $0.7\ \Omega$  y finalmente un valor de  $1.4\ \Omega$  mostrado en la figura 27.

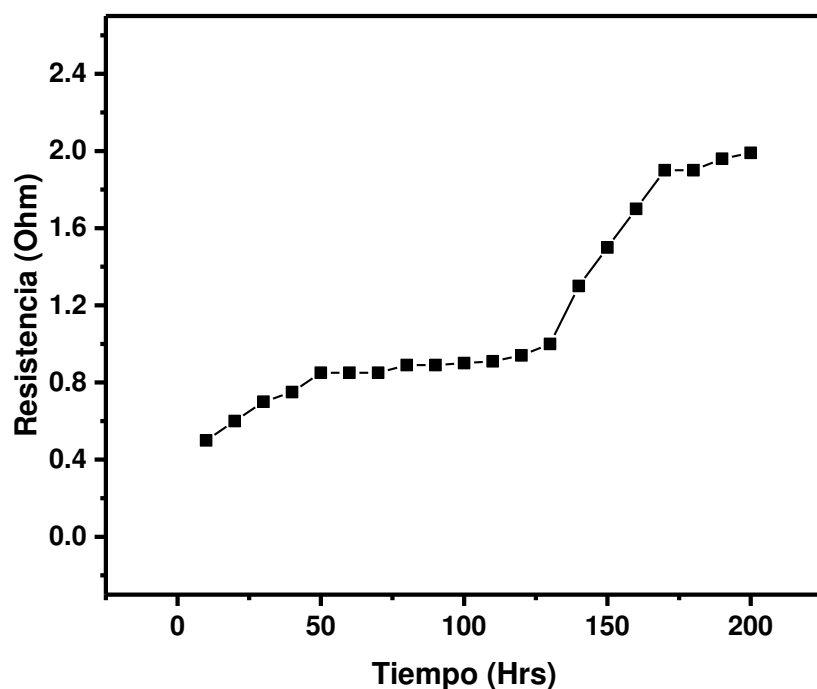


Figura 27. ESR del dispositivo a un voltaje de 1.6 V

### 3.9.5 Evolución de la capacitancia a 1.5 V

Para la mejora y evaluación del comportamiento del dispositivo simétrico, se trabajó con condiciones más bajas, es decir, a una ventana de potencial de 1.5 V, en donde este se mostró estable hasta las 160 horas con un 20% de la decaída en la capacitancia, mientras que a las 170 horas con una decaída del 25% esto se muestra en la figura 28 podemos es posible concluir que el material investigado es bueno y está dentro de lo aceptable para los valores que aporta como aplicación en capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica.

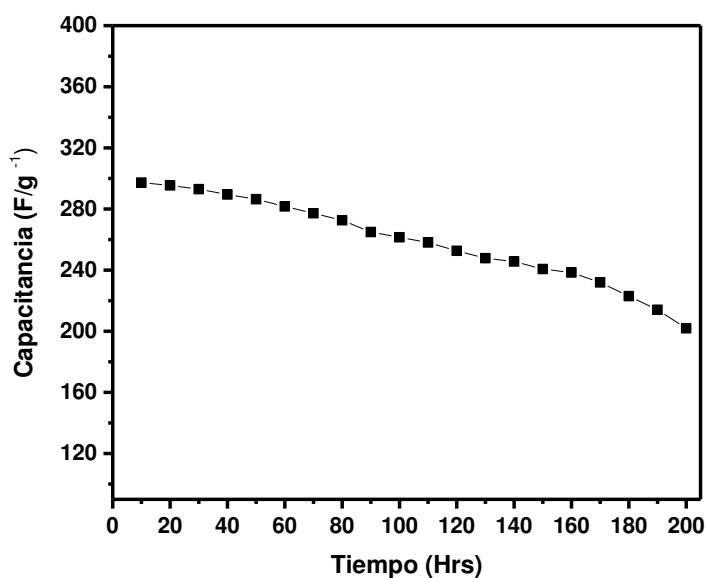


Figura 28. Evolución de la capacitancia a 1.5 V

### 3.9.6 Variación de la Resistencia en Serie Equivalente (ESR) a 1.5 V

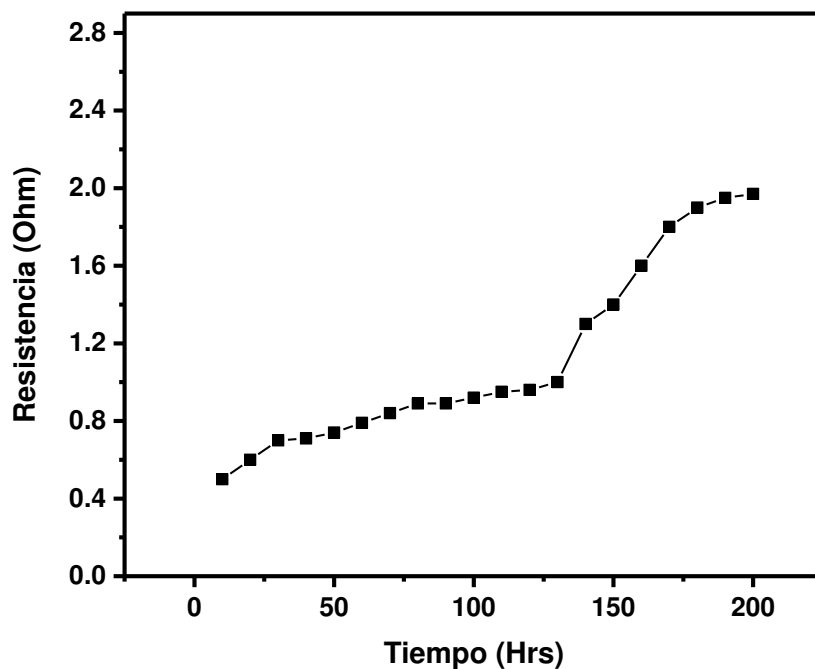


Figura 29. Efecto de la ESR en el sistema a 1.5 V

De acuerdo a la figura 29 es posible deducir que hay un comportamiento más estable a comparación de los dos estudios anteriores correspondientes a las ventanas de 1.8 y 1.6 aumentando la resistencia del sistema al 100% a las 150 horas.

### 3.9.2.1 Voltamperometrías cíclicas en un dispositivo simétrico

Para entender el comportamiento del dispositivo antes y después de la prueba de flotado potencioestático, es necesario realizar las voltamperometrías cíclicas correspondientes y así obtener una respuesta más precisa sobre los efectos de prueba de tensión en el sistema, para esto, a continuación se muestra en la figura 30 el voltamperograma correspondiente a 1.8 V como ventana de trabajo.

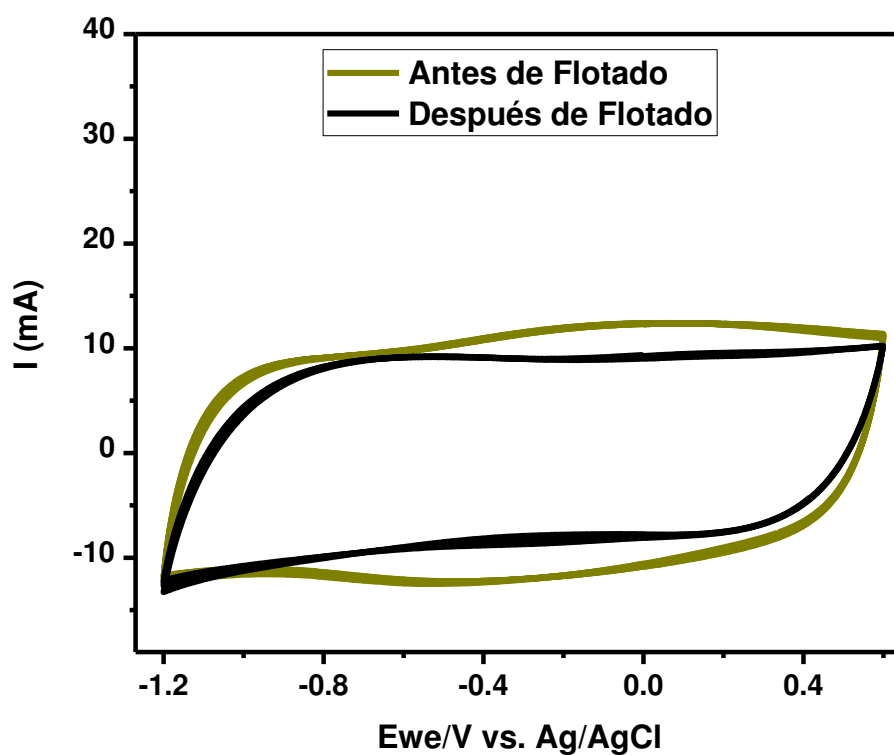


Figura 30. Voltamperometría cíclica antes y después de la técnica de flotado en un dispositivo simétrico.



Es notorio observar un comportamiento capacitivo ideal en cada uno de los voltamperogramas a pesar de sus diferentes ventanas de potencial a los que se manejó el sistema, podemos deducir la disminución de capacitancia en cada uno de los análisis, antes y después del flotado potencioestático, donde su comportamiento capacitivo no muestra un cambio significativo, (de acuerdo, a la forma rectangular del voltamperograma) pero, teniendo en cuenta que de acuerdo a los análisis anteriores, evaluando la pérdida de capacitancia y su ESR, la vida útil del dispositivo llegó a su límite máximo, corroborando la ausencia de reacciones farádicas, así como estabilidad por parte de la curva de reducción, sin llegar a la descomposición del medio acuoso aún después del flotado.

Así también se muestra el correspondiente voltamperograma con una de ventana de 1.6 V

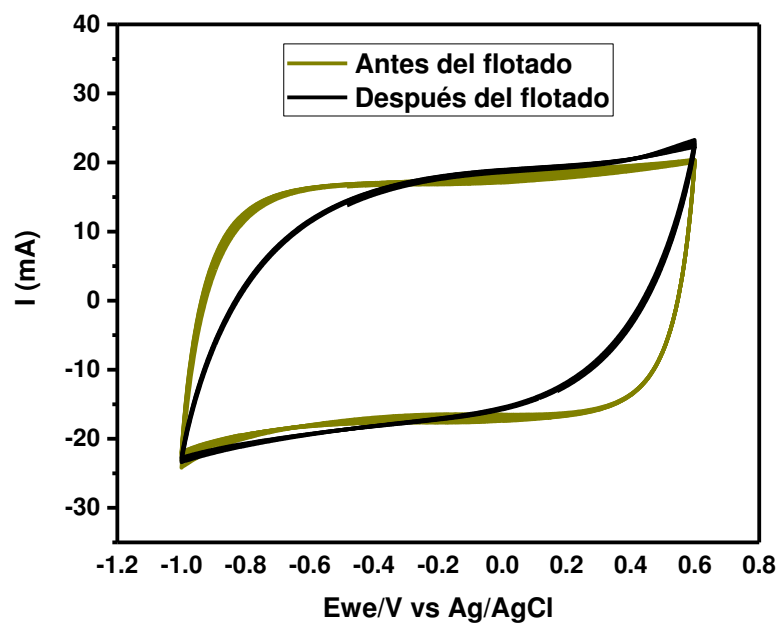


Figura 31. Voltamperometría cíclica antes y después de la técnica de flotado en un dispositivo simétrico a 1.6 V.

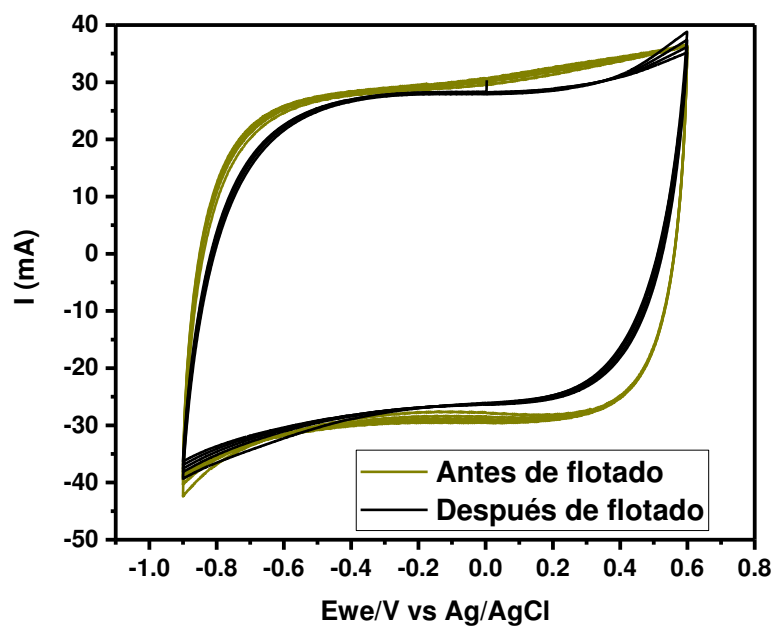


Figura 32. Voltamperometría cíclica antes y después del flotado a 1.5 V

### 3.9.3.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es fundamental para comprender el comportamiento de los electrodos en potencial de circuito abierto o en una señal de corriente alterna CA en particular. Se presenta el diagrama de Nyquist en la figura 33 que muestra una línea vertical (línea negra) en la región de baja frecuencia, indicativa de un ideal comportamiento capacitivo del material del electrodo de CA y un semicírculo en la región de frecuencia media-alta que representa la resistencia de la transferencia de carga (línea azul), así como problemas de difusión a bajas frecuencias.

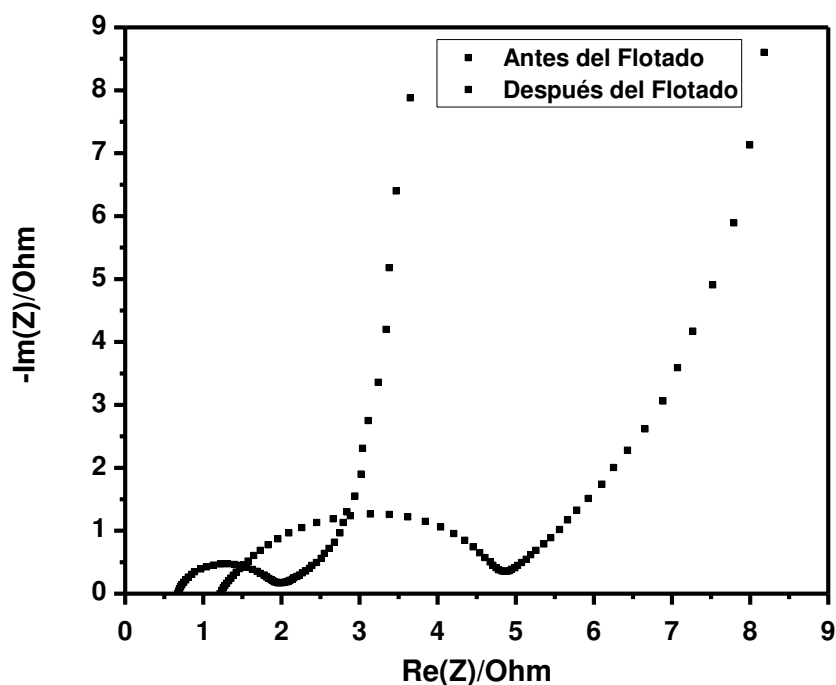


Figura 33. Diagrama de Nyquist para el dispositivo antes y después del flotado a 1.8 V

El cambio en la frecuencia con respecto al ángulo de fase antes y después de la técnica de flotado en el dispositivo se observa en la figura 34, lo que nos indica que el ángulo de fase no muestra un cambio significativo, mostrando valores similares  $\sim -84.9^\circ$  y  $\sim -85.4^\circ$ , valores muy cercanos a  $-90^\circ$ , lo que describe un comportamiento capacitivo perfecto.

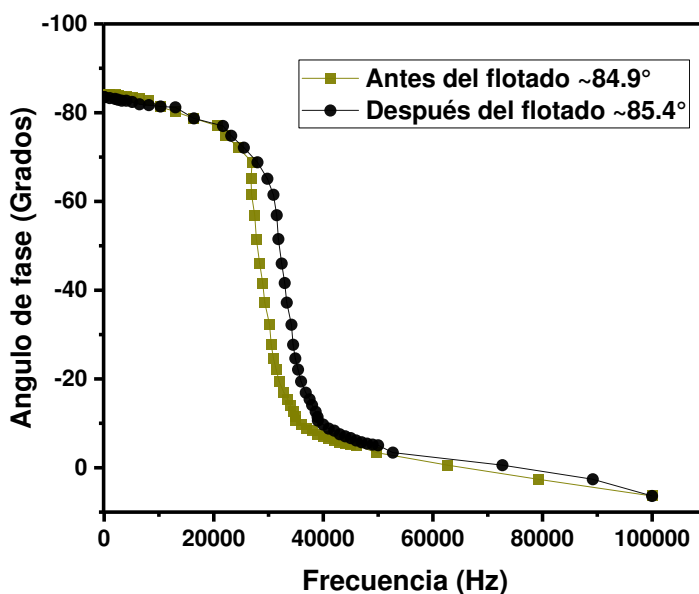


Figura 34. Diagrama de Bode

Se realizó la misma técnica de EIS para el dispositivo con una ventana de trabajo de 1.6 V, que seguía indicando un comportamiento capacitivo ideal antes de realizar la técnica de flotado lo que es posible observar en la figura 35 el diagrama de Nyquist que muestra mayores problemas de difusión a bajas frecuencias después de realizar la técnica de flotado, también es notorio un semicírculo más marcado y de mayor tamaño indicativo de una mayor resistencia en el material,

también lo corrobora la señal hacia la derecha, a diferencia del primer semicírculo donde su señal empieza del lado izquierdo aproximándose a cero.

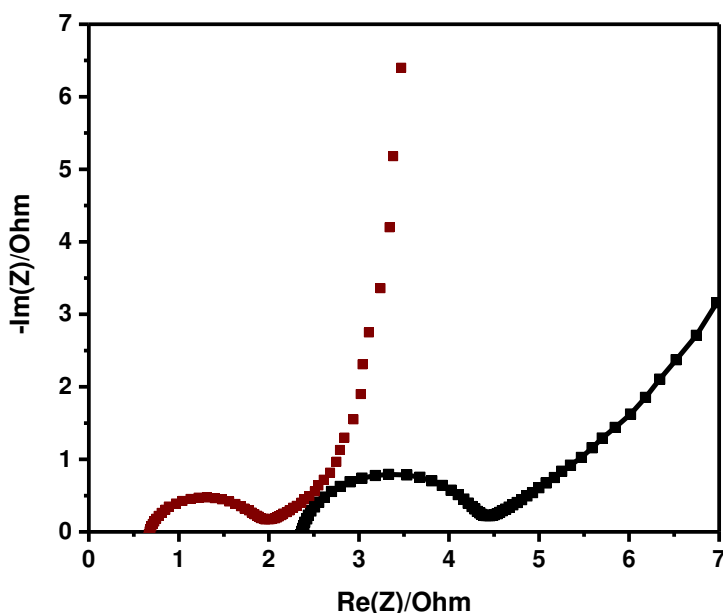


Figura 35. Diagrama de Nyquist antes y después del flotado a 1.6 V

A partir del estudio de Espectroscopia de Impedancia también fue posible obtener los datos para el diagrama de Bode, reflejado en la figura 36, que como se mencionó anteriormente es un cambio de frecuencia con respecto al ángulo de fase, que en esta ocasión fue de  $\sim -85.1^\circ$  y  $\sim -85.7^\circ$ , valores aproximados a  $-90^\circ$ , indicadores de un material capacitivo y sin una diferencia significativa para antes y después de realizar la prueba de flotado potencioestático.

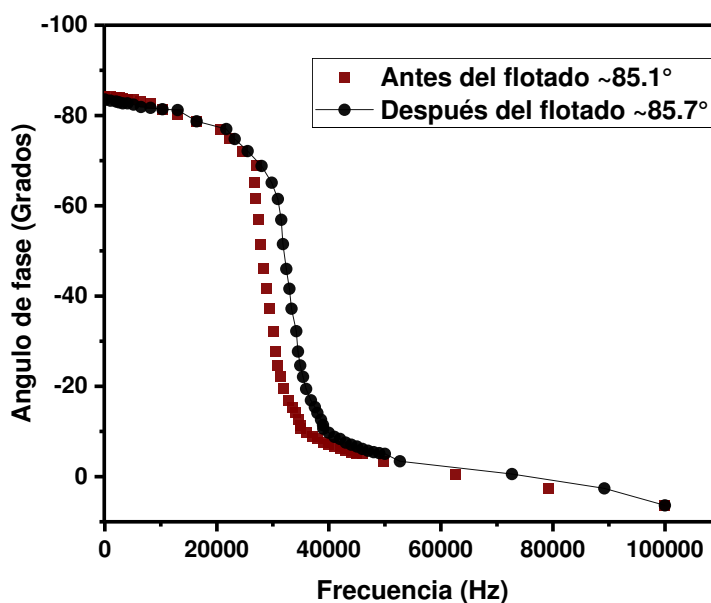


Figura 36. Diagrama de Bode antes y después del flotado a 1.6 V

Por último en los estudios de 1.5 V, de acuerdo a los resultados mostrado en la figura 37, la espectroscopia de impedancia arrojó resultados un poco más aceptables y menos agresivos que los anteriores, dando inicialmente un semicírculo del mismo tamaño que los anteriores con una línea casi recta aproximándose a los 90°, característico de materiales con comportamiento capacitivo a bajas frecuencias, a diferencia del segundo semicírculo de mayor tamaño, donde es posible describirle como una resistencia de transferencia asociada con la estructura porosa del electrodo. En la literatura se puede encontrar que también se puede ver influenciado por la presencia de grupos funcionales, ya que la resistencia de polarización del supercapacitor aumenta con la cantidad de grupos funcionales.

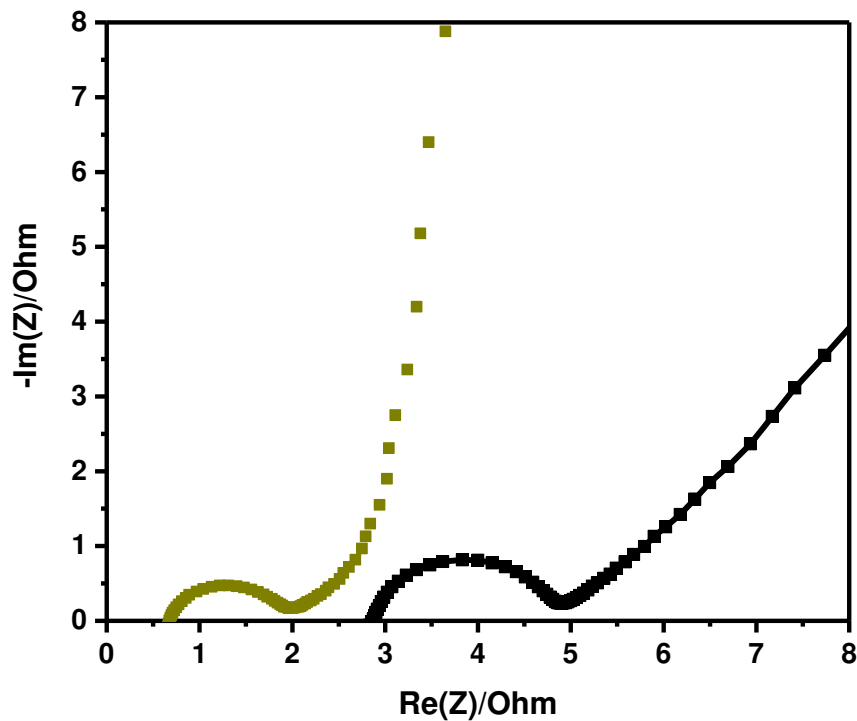


Figura 37. Representación del Diagrama de Nyquist antes y después del flotado con una ventana de 1.5 V

Por tanto, el segundo semicírculo más grande, es decir, después de la prueba de flotado puede explicarse por la presencia de grupos funcionales oxigenados, los cuales fueron identificados en el apartado 3.3 a partir del análisis por FTIR.

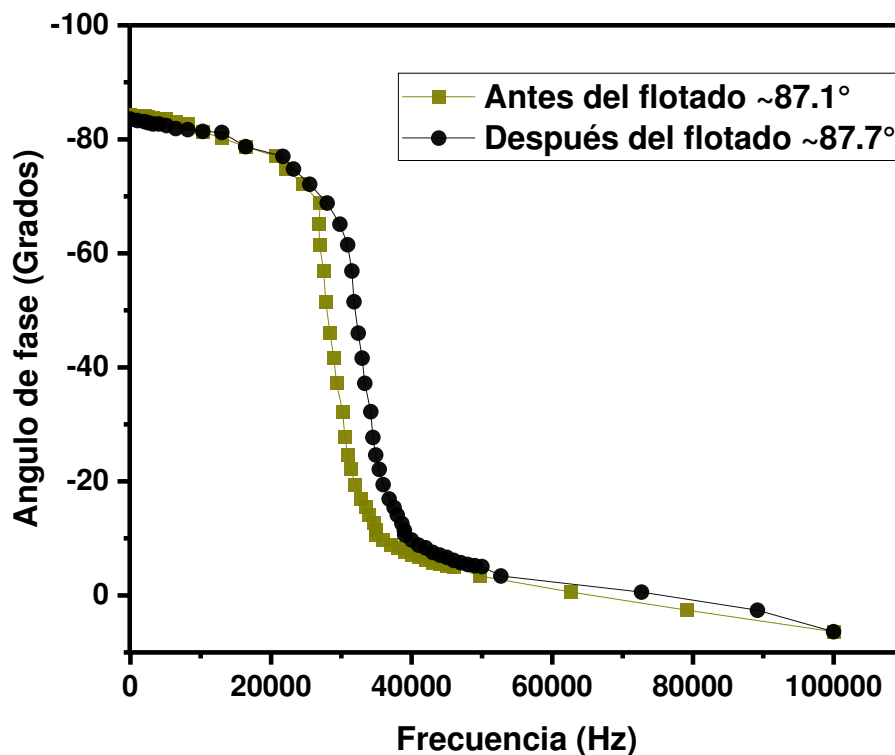


Figura 38. Diagrama de Bode a partir de EIS con una ventana de 1.5 V.

En la figura 38 se recoge el diagrama de Bode a partir del estudio de Espectroscopia de Impedancia en el último estudio de 1.5 V, arrojando valores de  $\sim 87.1^\circ$  y  $\sim 87.7^\circ$  un poco más cercanos a los  $-90^\circ$  que los anteriores estudios, que como ya se mencionó anteriormente es indicador del comportamiento capacitivo ideal antes y después de ser sometido a una técnica tan agresiva como lo es el flotado potencioestático, es importante resaltar que aunque después de realizar el flotado siga mostrando una respuesta capacitiva no significa que la vida del material pueda seguir alargándose, ya que los estudios anteriores como la pérdida de capacitancia en un 25% o bien, el aumento de la ESR indican el límite de uso



del dispositivo de acuerdo a los fenómenos que ocurren dentro del dispositivo evitando la reversibilidad del sistema, y por ende, el funcionamiento correcto de los electrodos.

## 4. CONCLUSIONES

Se preparó un carbón activado del cual fueron estudiados las propiedades texturales, morfológicas y superficiales, que presentó una superficie específica una arquitectura predominantemente microporosa con una presencia menor de mesoporos que reveló un área superficial de  $1462\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  con un tamaño promedio de poro de 1.8 nm.

El análisis termogravimétrico arrojó las diferentes temperaturas que pertenecen a la descomposición de los tres principales componentes del material lignocelulósico, correspondientes entre los 200 y 450° C para la pérdida total del mismo.

También se demostró por medio de difracción de Rayos X en polvos una estructura desordenada característica de materiales carbonosos y por Espectroscopia Raman que el material pirolizado presenta una estructura gráfica desordenada, de acuerdo a las bandas D y G que se asocian al orden gráfico y defectos estructurales del material.

Adicionalmente las micrografías de SEM permitieron identificar en los granos del carbón una morfología en forma de esponja, con una superficie porosa dentro de los aumentos mostrados de 100 a 3000.

El estudio por voltamperometría cíclica de las ventanas de potencial del sistema entre los límites de -1.6 y 0.6 permitió seleccionar las ventanas de 1.5, 1.6 y 1.8 V vs Ag/AgCl debido a su eficiencia coulombica superior al 95%. Así mismo se definió 20 mV/s como velocidad de barrido aceptable para las voltamperometrías

cíclicas en las celdas de dos y tres electrodos. Y los voltamperogramas muestran un comportamiento capacitivo.

Se obtuvo una capacitancia específica inicial de la descarga galvanostática ( $1 \text{ A g}^{-1}$ ) de  $298 \text{ F/g}^{-1}$  en un capacitor simétrico en un electrolito  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M en 1.5 V una capacitancia mayor que las obtenidas a 1.8 y 1.6 V.

En la prueba de flotado a 1.5 V se presentó una pérdida del 20% de capacitancia a las 160 horas, y a las 170 horas se alcanzó al 25%, indicando que la vida del dispositivo llegó a su límite máximo.

Los resultados de la ESR a 1.5 V indican que el dispositivo alcanzó un promedio de vida de 150 horas de flotado, debido al 100% de incremento en su resistencia interna.

La Espectroscopia de Impedancia corrobora los resultados en el incremento de las resistencias internas. La evolución del ángulo de fase con la frecuencia nos muestra un valor cercano a  $90^\circ$  característico de una respuesta capacitiva en las tres pruebas de flotado de 1.5, 1.6 y 1.8 V.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Wang M., Wang C. & Ming M. (2010). Preparation of high-performance activated carbons for electric double layer capacitors by KOH activation of mesophase pitches. *New carbon materials*. Vol. 25, 285-290.
2. Montolya F. & Palacios A. (2013). El uso de los capacitores electroquímicos como baterías recargables para dispositivos de bajo consumo. Tesis de ingeniería. *Instituto politécnico nacional*, 1-34.
3. (Ryu, S. K., High Temp.- High Pressures, 22, 345-354.) Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments.
4. AdekunleMoshoodAbioye, FaridNasirAnin Faculty of Mechanical Engineering, UniversitiTeknologi Malaysia, UTM, May 2015. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review
5. Chen M., Kang X., Wumaier T., Dou J., Gao B., Han Y., Xu G., Liu Z. & Zhang L. (2013). Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Vol. 17, 1005-1012.
6. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material. A review.May 2008, Vasile V. N. Obreja.

7. Comparative study on microstructure and surface properties of keratin- and lignocellulosic-based activated carbons. Jiao-Jiao Kong, Qin-Yan Yue, Pin Zhao, Bao-Yu Gao, Qian Li, Yan Wang, Huu Hao Ngo, Wen-Shan Guo. December 2015
8. Activated porous carbon prepared from paulownia flower for high performance supercapacitor electrodes. Jiuli Chang, Zhiyong Gao, Xiaorui Wang, Dapeng Wu, Fang Xu, Xin Wang, Yuming Guo, Kai Jiang. March 2015
9. Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products, 2010 C. Nieto-Delgado, M. Terrones, J.R. Rangel-Mendez
10. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods Alexandro M.M. Vargas, André L. Cazetta, Clarice A. Garcia, Juliana C.G. Moraes, Eurica M. Nogami, Ervim Lenzi, Willian F. Costa, Vitor C. Almeida. January 2011
11. Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons P. González-García, T.A. Centeno, E. Urones-Garrote, D. Ávila-Brande, L.C. Otero-Díaz. January 2013
12. Bean dregs-based activated carbon/copper ion supercapacitors. Yuan Teng, Enhui Liu, Rui Ding, Kun Liu, Ruihua Liu, Luo Wang, Zeng Yang, Haixia Jiang. March 2016

13. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed Shell Xiao Li, Wei Xing, Shuping Zhuo, Jin Zhou, Feng Li, Shi-Zhang Qiao Gao-Qing Lu. January 2011
14. A method to produce binderless supercapacitor electrode monoliths from biomass carbon and carbon nanotubes B.N.M. Dolah, M. Deraman, M.A.R. Othman, R. Farma, E. Taer, Awitdrus, N.H. Basri, I.A. Talib, R. Omar, N.S.M. Nor December 2014
15. Activated Carbon from Waste Biomass Elisabeth Schröder, Klaus Thomauske, Benjamin Oechsler, Sabrina Herberger and Sabine Baur. July 2011
16. Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems P. Kalyani, A. Anitha. April 2013
17. Gabriel A. Jaramillo Morales, Alfonso A. Alvarado Castellanos. Electricidad y Magnetismo, Ed. Trillas, México 2003
18. Principios de Electroquímica Analítica, Dr. Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza. UNAM, 2011
19. Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications, B.E. Conway, University of Ottawa, 1999

20. T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G. Q. Lu, *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 1594.
21. M. Mastragostino, F. Soavi, *J. Power Sources* 2007, 174, 89; b) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* 2003, 302, 792; c) K. R. Seddon, *Nature Materials* 2003, 2, 363; d) D. Weingarth, H. Noh, A. Foelske-Schmitz, A. Wokaun, R. Kötz, *Electrochim. Acta* 2013, 103, 119; e) D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, *J. Power Sources* 2013, 225, 84.
22. N. Nanbu, T. Ebina, H. Uno, S. Ishizawa, Y. Sasaki, *Electrochim. Acta* 2006, 52, 1763.
23. Impedance spectroscopy, J. Ross MacDonald, Department of Physics and Astronomy University of North Carolina Chapel Hill, NC. 1991
24. Saidur R, Abdelaziz EA, Demirbas A, Hossain MS, Mekhilef S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2011; 15:2262–89.
25. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review, Adekunle Moshood Abioye, Farid Nasir Ani, 2015

26. Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* 2008;7:845–54.
27. Farma R, Deraman M, Awitdrus A, Talib IA, Taer E, Basri NH, et al. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. *BioresourTechnol* 2013;132:254–61.
28. González-García P, Centeno TA, Urones-Garrote E, Ávila-Brandé D, Otero-Díaz LC. Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. *Appl Surf Sci* 2013;265:731–7.
29. Rufford TE, Hulicova-Jurcakova D, Zhu Z, Lu GQ. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *ElectrochemCommun* 2008;10:1594–7.
30. Ismanto AE, Wang S, Soetaredjo FE, Ismadji S. Preparation of capacitor's electrode from cassava peel waste. *BioresourTechnol* 2010;101:3534–40.
31. In situ transformation of agave bagasse into activated carbon by use of an environmental scanning electron microscope, Cesar Nieto Delgado, Jose Rene Rangel Mendez. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí 2012



32. D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya, Carbon 2003, 41, 1765 ; b) T. Morimoto , K. Hiratsuka , Y. Sanada, K. Kurihara , J. PowerSources 1996 , 60 , 239 .
33. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60 ,309.
34. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, Carbon 2005, 43, 1303.
35. La Fisisorción de Nitrógeno, Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental, Cristina de Santiago, 2015
36. Skoog D., Holler J., Nieman T. Principios de análisis instrumental. McGrawHill. 2001.
37. Técnicas espectroscópicas, Universidad de Murcia. 2012
38. Elements of X-Ray Diffraction, B. D. Cullity, University of Notredame, 1956.
39. Principios de análisis instrumental, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, 2008.
40. J.M. Flores, R.D. Romero, J.G. Ilanguera. Espectroscopía de Impedancia electroquímica de Corrosión  
[www.depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual EIS–IM](http://www.depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual%20EIS-IM)

41. Q. T. Qu, B. Wang, L. C. Yang, Y. Shi, S. Tian, and Y. P. Wu, "Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  electrolytes," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 10, pp. 1652–1655, 2008.
42. W. H. Jin, G. T. Cao, and J. Y. Sun, "Hybrid supercapacitor based on  $\text{MnO}_2$  and columned  $\text{FeOOH}$  using  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  electrolyte solution," *J. Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 686–691, 2008.
43. C.-T. Hsieh, S.-M. Hsu, J.-Y. Lin, and H. Teng, "Electrochemical Capacitors Based on Graphene Oxide Sheets Using Different Aqueous Electrolytes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 25, pp. 12367–12374, 2011.
44. X. Sun, X. Zhang, H. Zhang, D. Zhang, and Y. Ma, "A comparative study of activated carbon-based symmetric supercapacitors in  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  and  $\text{KOH}$  aqueous electrolytes," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 8, pp. 2597–2603, 2012.
45. K. Fic, G. Lota, M. Meller, and E. Frackowiak, "Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5842–5850, 2012.

46. A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, and F. Béguin, "Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors," *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 21–25, 2015.
47. P. W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, and A. Wokaun, "Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 15, pp. 4412–4420, 2010.
48. A. Bello *et al.*, "Stability studies of polypyrrole- derived carbon based symmetric supercapacitor via potentiostatic floating test," *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 107–114, 2016.
49. D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, and R. Kötz, "Cycle versus voltage hold - Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors?," *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 84–88, 2013.
50. C. Zheng, X. Zhou, H. Cao, G. Wang, and Z. Liu, "Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material," *J. Power Sources*, vol. 258, pp. 290–296, 2014.
51. B. Li *et al.*, "Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid

- supercapacitor,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 102–106, 2016.
52. T. K I M, “Activated Graphene-Based Carbons as Supercapacitor Electrodes with,” no. 8, pp. 6899–6905, 2013.
53. L. Muniandy, F. Adam, A. R. Mohamed, and E. P. Ng, “The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 197, pp. 316–323, 2014.
54. Q. T. Qu, B. Wang, L. C. Yang, Y. Shi, S. Tian, and Y. P. Wu, “Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes,” *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 10, pp. 1652–1655, 2008.
55. W. H. Jin, G. T. Cao, and J. Y. Sun, “Hybrid supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and columned FeOOH using Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte solution,” *J. Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 686–691, 2008.
56. C.-T. Hsieh, S.-M. Hsu, J.-Y. Lin, and H. Teng, “Electrochemical Capacitors Based on Graphene Oxide Sheets Using Different Aqueous Electrolytes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 25, pp. 12367–12374, 2011.
57. X. Sun, X. Zhang, H. Zhang, D. Zhang, and Y. Ma, “A comparative study of

- activated carbon-based symmetric supercapacitors in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH aqueous electrolytes,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 8, pp. 2597–2603, 2012.
- 58.K. Fic, G. Lota, M. Meller, and E. Frackowiak, “Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5842–5850, 2012.
- 59.A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, and F. Béguin, “Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors,” *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 21–25, 2015.
- 60.P. W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, and A. Wokaun, “Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 15, pp. 4412–4420, 2010.
- 61.A. Bello *et al.*, “Stability studies of polypyrrole- derived carbon based symmetric supercapacitor via potentiostatic floating test,” *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 107–114, 2016.
- 62.D. Weingarh, A. Foelske-Schmitz, and R. Kötz, “Cycle versus voltage hold - Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors?,” *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 84–88, 2013.